

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
COLLECTION DES THESES DE LA FACULTE DES SCIENCES
PHYSIQUE

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR **STANISLAS SCHERRER**

Maître-Assistant à l'Ecole Nationale Supérieure
de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines

1ère Thèse

**ETUDE PAR RESISTIVITE DES LACUNES RETENUES PAR TREMPÉ
DANS LE NICKEL PUR ET QUELQUES SOLUTIONS SOLIDES
TRES DILUEES A BASE DE NICKEL**

2ème Thèse

Propositions données par la Faculté

SOUTENUES LE 24 JUIN 1970, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY :

MM.	J. BOLFA	Président
	Y. QUÉRÉ	Invité
	G. CHAMPIER	} Examineurs
	B. DEVIOT	

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
COLLECTION DES THESES DE LA FACULTE DES SCIENCES
PHYSIQUE

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR **STANISLAS SCHERRER**

Maître-Assistant à l'Ecole Nationale Supérieure
de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines

1ère Thèse

**ETUDE PAR RESISTIVITE DES LACUNES RETENUES PAR TREMPE
DANS LE NICKEL PUR ET QUELQUES SOLUTIONS SOLIDES
TRES DILUEES A BASE DE NICKEL**

2ème Thèse

Propositions données par la Faculté

SOUTENUES LE 24 JUIN 1970, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

JURY :

MM.	J. BOLFA	Président
	Y. QUÉRÉ	Invité
	G. CHAMPIER	} Examineurs
	B. DEVIOT	

1970



ANNEE SCOLAIRE 1969/70DOYEN : M. AUBRYASSESEUR : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT.Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.Maîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET.PROFESSEURS

MM. ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	* BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rat.	NEEL	Chimie Orga. Ind.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appl.	* GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul Différentiel & Intégral
HILLY	Géologie		
LE GOFF	Génie chimique	* FELDEN	Physique
SUHNER	Physique Exp.	* GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biol.	* DAVOINE	Physique (ENSMIN)
HEROLD	Chim. Miné. Ind.	* HORN	Physique (1 ^o Cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Min.	* ROCCI	Géologie
MALAPRADE	Chimie	* Mme LUMER	Maths
* MANGENOT	Botanique	DELPUECH	Chimie Physique
		Mlle HUET	Analyse Supérieure
		BLAZY	Minéralogie Appl.

N.....	Chimie Biologique
N.....	Mécanique Appliquée
N.....	Méthodes Mathématiques de la Physique
N.....	Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	Chimie PC. Epinal	BALESDENT	Thermodynamique,
MM. GUDEFIN	Physique		Chimie Appl. (ENSIC)
VUILLAUME	Psychophysiologie	JANOT	Physique PC. Epinal
FRENTZ	Biologie Animale	CACHAN	Entomologie appl. ENSA
MARI	Chimie (ISIN)	JACQUIN	Pédol. & Chimie agri.
DEVIOT	Physique du sol.	MAINARD	Physique M.P.
FLECHON	Physique P.C.	MARTIN	Chimie P.C.
VIGNES	Métallurgie	PAULMIER	Mécanique Expérim.
JURAIN	Géologie C.B.G.	PROTAS	Minéralogie
		RIVAIL	Chimie Appl. CUCES
		DEPAIX	Prob. & Stat.

MATRES DE CONFERENCES

MM. VILLERMAUX	Génie chimique	GERL	Physique (ENSEM)
METCHE	Biochimie Appl. (Brasserie)	ROQUES	Chimie Minérale
		FERRIER	Mathématiques
BAUMANN	Physique 1 ^o Cycle	GILORMINI	Méc. fluid. ISIN
DURAND	Physique	HILY	Mathématiques P.C.
GRANGE	Physique (ISIN)	CASTRO	Chimie organique
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	DEXHEIMER	Botanique
CHAMBON	Expl. Min. (Mines)	NOVERRAZ	Mathématiques
HUSSON	Physique (ENSEM)	TOURET	Géologie
WEISSLINGER	Physique	N....	Maths appliquées
		N....	Mathématiques
		N....	Mathématiques
		N....	Mathématiques
		N....	Physiologie animale
		N....	Chimie (ENSIC)
		N....	Laiterie (Ecole Lait.)
		N....	Chimie organique
		N....	Maths appliquées

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - OVAERT - RUYER -
WEBER - PUJOL - SCHREIBER.

SOMMAIRE

CHAPITRE I - INTRODUCTION

- I.1 Généralités
- I.2 Les résultats obtenus sur le Nickel
 - I.2.1 Les défauts créés par irradiation
 - I.2.2 Les observations en microscopie électronique
 - I.2.3 Les défauts créés par écrouissage
 - I.2.4 Les défauts retenus par trempe
- I.3 Essai de synthèse des résultats

CHAPITRE II - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

- II.1 Dispositif de trempe
 - II.1.1 Méthode choisie
 - II.1.2 Dispositif de trempe
 - II.1.3 Vitesse de trempe et diamètre de l'échantillon
 - II.1.4 Chauffage des échantillons
- II.2 Mesures de Résistivité électrique
- II.3 Mesures des caractéristiques de l'échantillon
 - II.3.1 Facteur géométrique de résistance
 - II.3.2 Etalonnage en température
- II.3 Préparation et traitements des échantillons

CHAPITRE III - RESULTATS OBTENUS SUR LE NICKEL PUR

- III.1 Phénomènes généraux observés sur des échantillons de nickel pur
 - III.1.1 Recuit isochrone initial

- III.1.2 Isochrones après trempe
- III.2 Revenu à basse température
- III.3 Etude des Revenus entre 300°K et 1 000°K
 - III.3.1 Caractéristiques générales
 - III.3.2 Stade A
 - III.3.3 Stade B
 - III.3.4 Stade C
- III.4 Influence des impuretés
- III.5 Retour sur la technique expérimentale
- III.6 Essai de synthèse des résultats
 - III.6.1 Amplitude totale de la résistivité trempée
 - III.6.2 Agglomération des lacunes pendant la trempe
 - III.6.3 Identification des stades A et B

CHAPITRE IV - INFLUENCE DES IMPURETÉS SUR LE RECUIT DES LACUNES DANS LE NICKEL TREMPÉ

- IV.1 Trempe du nickel en atmosphère d'hydrogène
 - IV.1.1 Allure du recuit isochrone
 - IV.1.2 Etude de la diffusion de l'hydrogène
- IV.2 Trempe de solutions solides diluées du cuivre dans le nickel
 - IV.2.1 Conditions expérimentales
 - IV.2.2 Relation entre la résistivité électrique du nickel-cuivre et la concentration en cuivre
 - IV.2.3 Influence de la concentration en cuivre sur les défauts trempés
 - IV.2.4 Etude des isochrones pour diverses concentrations
 - IV.2.5 Examen des résultats
 - IV.2.6 L'énergie de liaison lacune-cuivre dans le nickel
- IV.3 Trempe de solutions solides de nickel-fer et nickel-cobalt
 - IV.3.1 Préparation des échantillons
 - IV.3.2 Anomalie de résistivité électrique de la solution nickel à 0,6 % at. de fer

IV.3.3 La solution solide de nickel à 0,5 % at. de cobalt

IV.4 Conclusions tirées des études précédentes

CHAPITRE V - DISCUSSION

V.1 Le stade C et les amas de lacunes

V.2 Considérations d'énergie

V.2.1 Energie d'activation correspond à l'éclatement des amas

V.2.2 La concentration en amas

V.2.3 Résistivité d'une lacune dans un amas

V.3 Le stade B

V.4 Le stade A

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique du Solide de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie et de l'Industrie des Mines de Nancy.

C'est un grand plaisir pour moi de remercier Monsieur le Professeur B. DEVIOT. Je lui redis ici ma gratitude pour les conseils et le soutien qu'il m'a toujours accordés.

Je prie Monsieur QUERE d'accepter tous mes remerciements pour le grand honneur qu'il me fait en participant à la constitution de mon jury de thèse.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur BOLFA qui a bien voulu présider ce jury, et Monsieur le Professeur G. CHAMPIER à qui je dois tant.

Le personnel technique, en particulier Messieurs STEIN et THIERRY et les chercheurs du laboratoire m'ont apporté une aide efficace dans la réalisation matérielle des manipulations ; je les en remercie vivement.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Dans un métal solide réel, les propriétés mécaniques, les propriétés de diffusion, les anomalies de certaines propriétés physiques à haute température s'expliquent par des perturbations importantes qu'on appelle défaut de réseau et qui en détruisent la périodicité. On distingue habituellement les défauts en forme de surface (macles, joints de grains), les défauts linéaires (dislocations) et les défauts ponctuels qui n'intéressent qu'une région de l'ordre de quelques volumes atomiques.

Depuis une quinzaine d'années, de nombreux travaux ont été réalisés sur les défauts ponctuels dans les métaux purs afin de préciser leurs propriétés générales. Nous nous proposons de rappeler brièvement des généralités sur le mode de production, les méthodes d'observation et le mode de guérison des défauts ponctuels, en insistant sur le cas du nickel.

I.1 - GENERALITES

La concentration des défauts ponctuels d'un type donné en équilibre thermodynamique à la température ambiante est très petite. Pour étudier ces défauts, il faut augmenter considérablement leur concentration et les conserver en sursaturation à basse température où ils ne diffusent que très lentement.

Les expériences d'irradiation à basse température font apparaître

des défauts ponctuels isolés, lacunes et interstitiels, des zones lacunaires, des amas et des boucles de dislocations. L'écrouissage à froid d'un métal augmente sa densité en dislocations et le croisement de dislocations après glissement crée également des défauts ponctuels. La trempe rapide d'un métal depuis une température T_1 à une température T_0 retient à T_0 les défauts en équilibre thermodynamique à T_1 . Ces défauts sont principalement des lacunes ou des amas de lacunes.

La présence et l'élimination de tous ces défauts sont étudiées expérimentalement surtout par des mesures de résistivité électrique, de dilatation, d'énergie stockée, de traînage magnétique, par frottement intérieur, microscopie électronique et microscopie à émission.

Après avoir trempé, écroui ou irradié un métal à basse température, il suffit de le réchauffer à des températures successivement croissantes pour observer la migration thermique des défauts en analysant les variations de l'une des propriétés physiques précédentes. Comme plusieurs types de défauts coexistent, cette migration s'effectue en plusieurs stades ou domaines de température.

Le diagramme de la figure I-1 donné par KOEHLER [1] résume les différents stades observés au moyen des variations de résistivité électrique pour le cuivre écroui ou irradié. Le cuivre irradié présente cinq stades de recuit principaux et la plupart des modèles ont été établis à partir des résultats expérimentaux obtenus pour ce métal.

Tous les auteurs pensent que les interstitiels sont plus mobiles que les lacunes et que dans le premier stade à très basse température prend place, au moins en partie, la guérison des paires proches, de lacunes et d'interstitiels. Cependant, une controverse s'est élevée à propos de la migration des interstitiels. CORBETT, SMITH et WALKER [2] proposent que les interstitiels libres migrent dans le stade I, soit en se recombinant avec les lacunes, soit en se piégeant sur des impuretés, soit en formant des bi-interstitiels. Dans ces conditions, les lacunes subsistent après le stade I

s'éliminent dans le stade III. Dans le modèle de SEEGER [3] le stade I est attribué à la migration, puis la conversion en interstitiel dissocié d'une configuration métastable telle que le crowdion. Les interstitiels libres migrent au cours du stade III. Un des arguments fondamentaux de Seeger est que le stade I est absent dans les recuits du métal écroui à basse température alors que l'on forme aussi des interstitiels.

Les stades II, III et IV correspondent, suivant les auteurs, à la guérison des complexes de lacunes ou d'interstitiels. Le stade V est probablement le seul qui ne pose pas de grandes difficultés d'interprétation. Il est attribué à l'évaporation de boucles de dislocations formées par la migration des défauts ponctuels au cours des stades précédents.

Par analogie, les modèles précédents peuvent s'étendre aux autres métaux cubiques faces centrées qui se comportent sensiblement de la même façon.

I.2 - LES RESULTATS OBTENUS SUR LE NICKEL

I.2.1 - Les défauts créés par irradiation

Dans le cas particulier du nickel, l'usage simultané de plusieurs techniques expérimentales comme la résistivité électrique, le trainage magnétique, le frottement intérieur, permet de préciser les mécanismes de recuit des défauts et apporte des informations sur les propriétés de symétrie de ces défauts.

Le spectre de recuit du nickel irradié à basse température, aux neutrons ou aux électrons, est représenté sur la figure I-2. Il est assez analogue à celui du cuivre. Les stades I, II, III et IV sont compris respectivement entre 20 et 70°K, 70 et 300°K, 300 et 500°K, 500 et 600°K, le stade V est au-delà. Le stade I a également une structure fine. Le stade II dépend beaucoup de la pureté des échantillons et de la nature de l'irradiation. Il est en principe attribué au réarrangement ou à la dissociation de complexes interstitiels-impuretés. A propos des stades I et III, la controverse citée précédem-

ment rejaillit entre les groupes de Grenoble [4] et de Stuttgart [5]. Une revue détaillée de l'argumentation de chaque groupe a été faite par SCHILLING et KRONMÜLLER [6] .

Devant le désaccord entre les deux modèles en présence, il faut avoir recours à d'autres techniques que celles utilisées ici, notamment la microscopie électronique.

1.2.2 - Les observations de microscopie électronique

La différenciation entre défauts de type lacune ou de type interstitiel dans le cas de l'irradiation est donc d'un intérêt considérable. Les récents progrès apportés dans l'interprétation des contrastes de diffraction dûs aux agglomérats de défauts permettent à la microscopie électronique de donner des informations utiles. La comparaison avec des expériences de trempe est ici très significative.

EXPERIENCES D'IRRADIATION AUX NEUTRONS

Les premières tentatives d'observation de nickel irradié ont été faites par GREENFIELD et WILSDORF [7] . Leurs échantillons de nickel sont irradiés aux neutrons à 70°C. Quelques boucles de dislocations prismatiques apparaissent seulement après recuit des échantillons à 200°C et 400°C.

D'autres expériences d'irradiation aux neutrons du nickel ont donné des résultats plus positifs. BELL [8] rapporte l'existence de "points noirs" non résolus de 25 Å de diamètre en moyenne, aussitôt après une irradiation à 80°C. BRIMHALL, KISSINGER, MASTEL [9] et RÜHLE [10] ont étudié des échantillons irradiés à 77°K et ont pu identifier des boucles de Frank de type lacunaire dont le diamètre est compris entre 40 et 100 Å. BOURRET et DAUTREPPE [11] dans des expériences similaires identifient, par contre, des boucles de Frank de type interstitiel de diamètre inférieur à 100 Å. A côté de ces boucles, les auteurs analysent par stéréomicroscopie d'autres défauts dont le diamètre moyen est de 15 Å. Ces défauts de forme triangulaire pourraient être, selon eux, de petites cavités tétraédriques dues à l'agglomé-

ration de lacunes. Tous ces amas disparaissent par recuit entre 500 et 550°C.

EXPERIENCES D'IRRADIATION AUX ELECTRONS

Bourret et Dautreppe [11] ont étendu leur étude à des feuilles de nickel, de 70 microns d'épaisseur, irradiées aux électrons entre - 40°C et 10°C. L'application de la technique de stéréomicroscopie révèle des boucles de Frank interstitielles dont le diamètre moyen est de 50 Å. Aucun amas de lacunes n'est observé. Ce résultat et l'existence d'une dose critique d'irradiation en-dessous de laquelle il n'apparaît aucun défaut, prouvent qu'un défaut interstitiel est mobile en-dessous du stade III.

Des échantillons du type précédent mais contenant déjà des boucles de lacunes sont irradiés aux électrons à - 30°C. Il apparaît que le nombre de boucles de diamètre inférieur à 40 Å augmente et que celui des boucles dont le diamètre est de l'ordre de 90 Å diminue. Les auteurs pensent que seuls les interstitiels peuvent, non seulement donner de nouvelles petites boucles, mais encore s'éliminer sur les boucles de lacunes favorisant leur évaporation. Donc, les interstitiels sont mobiles à des températures inférieures à - 30°C bien en-dessous du stade III.

En recuisant à 100°C pendant une heure d'autres échantillons irradiés, Bourret constate que le nombre de boucles interstitielles augmente, ainsi que le diamètre moyen de ces boucles. Ainsi, une agglomération a lieu dans le domaine de température correspondant au stade III. Bourret l'attribue soit à la diffusion des boucles le long des dislocations (pipe - diffusion), soit à la diffusion d'un défaut type interstitiel invisible.

I.2.3 - Les défauts créés par écrouissage

Les résultats obtenus dans les expériences d'irradiation du nickel mettent en évidence les stades I, II et III. Cependant, les mécanismes adoptés dans les différents modèles de recuit sont critiquables. Des données sur les propriétés des lacunes et des interstitiels provenant d'autres sources, sont nécessaires pour les préciser.

A cet égard, les expériences d'écrouissage à froid peuvent apporter des éléments intéressants. Une revue des résultats publiés jusqu'en 1962 a été faite par BALLUFFI et al [12] et par CLAREBROUGH et al [13]. Le recuit du nickel déformé à 77°K a été suivi par des mesures de résistivité et de chaleur dégagée. Le stade I est absent et les différents auteurs interprètent les stades II, III et le stade IV, quand il apparaît, en termes de lacunes et d'amas de lacunes. Le stade V est attribué à la recristallisation.

Depuis, les expériences de VAN DEN BEUKEL [14] MERKLEN et DIMITROV [15] et KRESSEL et al [16] ont mis en évidence la structure fine du stade II et la présence d'un sous-stade II* précédant le stade III.

SIMSON et SIZMAN [17] SOSIN et BRINKMAN [18], SCHUMACHER et al [19] mesurent une énergie d'activation égale à 1 eV environ pour le stade III avec du nickel à 99,8 %. Les expériences faites sur du nickel à 99,999 % conduisent à des énergies d'activation égales à 0,92 [17], 0,86 eV [16] et 1,0 eV [15]. Ces valeurs sont bien inférieures à l'énergie de migration présumée des lacunes [26]. Dans ces conditions, deux types d'interprétation sont possibles suivant la mobilité plus ou moins grande que l'on attribuera aux atomes interstitiels. En admettant que les interstitiels sont mobiles à très basse température, Merklen et Dimitrov ainsi que Van den Beukel attribuent la restauration observée avant et pendant le stade III au dépiégeage d'interstitiels plus ou moins fortement liés à des impuretés ou à des dislocations. Les autres groupes [16, 17, 19] au contraire pensent que le stade III est dû à la migration des interstitiels libres qui s'éliminent avec les lacunes.

SEEGER et al [20, 21] observent, dans le nickel déformé, une bande de traînage magnétique et un pic de frottement intérieur dans le domaine du stade III. Ils admettent l'existence d'un processus de relaxation avec une énergie d'activation de 0,87 eV et l'attribuent à la rotation de l'interstitiel dissocié $\langle 100 \rangle$. Le groupe de GRENOBLE [4] a également étudié le nickel déformé au moyen du traînage magnétique. Leurs expériences les conduisent à attribuer au stade III la réorientation d'interstitiels sur les bords de

platelets d'interstitiels dans les plans (111).

Tous ces résultats montrent que le doute subsiste quant à savoir si le stade III du nickel déformé et du nickel irradié représente le même processus de recuit.

Un stade IV bien séparé vers 250°C a été trouvé par de nombreux auteurs [8, 13, 16, 17, 18] . Les énergies d'activation rapportées sont comprises entre 1, 3 et 1,6 eV. Clarebrough et al [13] montrent que ce stade IV est plus ou moins absorbé par le stade V pour du nickel à 99,96 %. Simson et Sizman [17] , Merklen et Dimitrov [15] ne l'observent pas pour du nickel à 99,999 %. BRIDGES et BALL [22] confirment ce fait et montrent que l'addition au nickel de carbone, en concentration de 5.10^{-4} , produit un stade IV dans le nickel écroui qui serait alors dû simplement à la diffusion du carbone dans le nickel. Il semble donc que le stade IV est fortement influencé par la présence d'impuretés. A cet égard, les résultats de Kressel et al [16] qui trouvent un stade IV pour du nickel à 99,999 % constituent une exception.

D'une manière générale, tous les auteurs attribuent le stade IV à la migration des lacunes vers les dislocations. Sans pouvoir expliquer clairement l'influence des impuretés, ils suggèrent qu'au cours de la déformation plastique, le nombre de lacunes créées est plus grand que le nombre d'interstitiels.

On s'aperçoit, dans cette revue des expériences sur le nickel déformé, que l'effort principal a porté sur l'étude du stade III dont les caractéristiques après écrouissage et irradiation sont très comparables. Une énergie d'activation bien définie a été trouvée, mais l'énergie de migration des lacunes étant mal connue, il est difficile de donner une interprétation définitive.

Les expériences de trempe ne mettant en jeu que des défauts lacunaires vont pouvoir apporter des renseignements utiles.

I.2.4 - Les défauts retenus par trempe

Le spectre de recuit du nickel trempé a été étudié par des mesures de résistivité électrique [23, 24, 25] et de susceptibilité magnétique [25] . Les résultats sont assez contradictoires et ceci est probablement dû à la différence de pureté des échantillons et aussi aux faibles variations des propriétés étudiées.

Dans les travaux de WUTTIG et BIRNBAUM [25] , deux stades vers 50°C et 135°C apparaissent. Les défauts migrant à ces températures ont été identifiés comme étant respectivement la bilacune (énergie de migration supérieure à 0,3 eV), la lacune (énergie de migration égale à 1,0 eV). Wuttig et Birnbaum calculent une énergie de formation de 1,9 eV. Cette valeur est nettement plus élevée que la valeur normalement admise soit 1,35 eV [19, 26, 27] .

MUGHRABI et SEEGER [23] observent une forte influence de l'atmosphère de trempe et de la pureté des échantillons sur le recuit du nickel trempé. Leurs courbes de recuit ne révèlent qu'un seul stade vers 110°C pour les échantillons les plus purs, mais un deuxième stade apparaît vers 270°C pour du nickel de moindre pureté. Au-delà de 400°C, l'allure du recuit n'est pas cohérente. A partir d'hypothèses simplificatrices sur les cinétiques de réaction et les concentrations relatives des défauts, Mughrabi et Seeger obtiennent les énergies de migration égale à 1,4 eV pour la monolacune et supérieure à 0,72 eV pour la bilacune. Ils déterminent également l'énergie de liaison de la bilacune comme étant supérieure à 0,23 eV.

SCHERRER et DEVIOT [24] mettent également en évidence l'influence des impuretés sur le recuit du nickel trempé. Pour du nickel à 99,98 % ils trouvent deux stades vers 110°C et 270°C avec une énergie d'activation de 1,45 eV pour le deuxième stade. Ces résultats sont en bon accord avec ceux de Mughrabi et Seeger. Aucun stade n'apparaît dans le recuit après trempe du nickel de zone fondue pour une vitesse de trempe de l'ordre de

15000°C/sec. On peut penser que les lacunes ont été perdues pendant le refroidissement ou se sont agglomérées.

Si l'on retient l'hypothèse de l'agglomération, des observations par microscopie électronique sur le nickel trempé sont indispensables. WILSDORF [28] a été apparemment le premier à observer des petites boucles de dislocations dans le nickel trempé à l'aide du microscope électronique. D'autres travaux ont suivi. SMALLMAN et al [29] signalent la présence de boucles parfaites triangulaires dans le nickel après trempe et après un recuit de 30 minutes à 250°C. MADER, SEEGER et SIMSCH [30] travaillant avec du nickel carbonyle relativement impur, observent également des boucles de dislocation parfaites après un recuit de 30 minutes à 400°C. Ces boucles apparaissent dans des régions où la densité de dislocations est forte et il est par conséquent douteux de les attribuer à une agglomération des lacunes. GREENFIELD et WILSDORF [7] n'obtiennent pas de résultats concluants en trempant du nickel depuis 1225°C jusqu'à des températures comprises entre - 10°C et 380°C. Cependant, pour les trempes jusque vers 380°C, ils ont vu un grand nombre de défauts sphériques qui peuvent être des boucles ou des cavités de 100 à 500 Å de diamètre. LORETTO [31] par trempe dans l'huile depuis des températures proches du point de fusion a observé des boucles parfaites et imparfaites ainsi que des tétraèdres de fautes d'empilement. LAIDLER [32] a obtenu, après trempe lente, des cavités octaédriques contenant jusqu'à 10^7 lacunes. Enfin, LOZES [33] a étudié, soit, uniquement par microscopie électronique, soit, conjointement, par résistivité électrique et microscopie électronique, des rubans de nickel pur trempés en atmosphère d'hélium ou dans l'huile. Un effet de trempe n'a été décelé que pour des vitesses de trempe comprises entre 20000°C/sec et 40000°C/sec pour des températures de trempe supérieures à 1200°C. Les amas de lacunes existent déjà à la fin de la trempe, le plus souvent sous la forme de boucles de dislocations parfaites dont le diamètre est compris entre 100 Å et 400 Å. Un recuit à 350°C pendant une heure ne modifie pratiquement pas la nature, la taille ou la concentration des amas. Comme le montrent les mesures de résistivité électrique, l'amplitude des stades de revenu attribués aux lacunes et bilacunes est toujours

faible. Ceci explique pourquoi un recuit à 350°C ne donne pas d'effet décelable au microscope électronique.

Ces expériences confirment qu'une diminution importante du nombre des lacunes libres a lieu pendant la trempe en faveur d'une agglomération.

I.3 - ESSAI DE SYNTHÈSE DES RESULTATS

Toutes les expériences que nous venons de citer, établissent nettement l'existence d'un stade III entre 300°K et 450°K. Cependant, l'unanimité est loin d'être réalisée quant à son interprétation, et nous voulons simplement rappeler quelques résultats importants.

Toutes les difficultés proviennent en fait des expériences d'irradiation. Quel que soit le type d'irradiation, les mesures de résistivité électrique et de traînage magnétique ne permettent pas d'affirmer si la lacune ou l'interstitiel dissocié $\langle 100 \rangle$ migrent dans le stade III. Les observations de microscopie électronique ne résolvent pas le problème posé par le stade III, mais elles mettent en évidence la formation d'amas dont la nature, la taille et la concentration dépendent des conditions de nucléation.

Après irradiation aux neutrons à 77°K, divers auteurs observent soit des boucles de lacunes, soit des boucles d'interstitiels en même temps que des amas de lacunes.

Après irradiation aux électrons entre - 40°C et 10°C, la microscopie électronique révèle des boucles d'interstitiels uniquement. Seul ce dernier résultat est en faveur de la migration d'interstitiels libres à basse température.

Les expériences d'écrouissage à froid donnent pour le stade III une énergie d'activation comprise entre 0,86 eV et 1 eV. Les courbes de recuit du nickel trempé présentent un stade dans un domaine de température

correspondant au stade III, et les énergies d'activation de 0,72 eV et 1 eV ont été rapportées. En admettant que les bilacunes ou les lacunes migrent dans ce stade et, en comparant les énergies d'activation, il est raisonnable de décrire le stade III du nickel déformé en termes de lacunes.

Le problème se pose à nouveau lorsque l'interprétation des résultats obtenus sur le nickel écroui est faite par analogie avec ceux du nickel irradié.

Les expériences d'écrouissage et de trempe donnent des résultats très analogues pour le stade IV. Celui-ci est fortement influencé par les impuretés et il semble douteux de l'attribuer à la migration des lacunes libres.

Les observations de microscopie électronique après trempe laissent prévoir qu'une forte agglomération des lacunes a lieu pendant la trempe.

Les expériences de trempe utilisant les mesures de résistivité électrique sont peu nombreuses au regard des travaux effectués par irradiation et écrouissage. Pourtant, elles présentent un grand intérêt car elles ne mettent en jeu que des lacunes ou des complexes de lacunes. L'interprétation des résultats, théoriquement plus aisée, peut conduire aux valeurs des énergies de formation et de migration de la lacune, ou apporter des indications sur l'interaction entre défauts et entre défauts et impuretés.

Dans ces conditions, les expériences de trempe peuvent être déterminantes quant au choix du modèle de guérison du stade III dans le nickel irradié.

Techniquement, la trempe permet de multiplier les expériences avec une plus grande facilité que l'irradiation, et elle a le mérite de donner lieu à des expériences plus proches de la réalité métallurgique traditionnelle.

C'est en gardant présentes à l'esprit toutes les remarques précé-

dentes, que nous avons entrepris l'étude du recuit des défauts dans le nickel trempé au moyen des mesures de résistivité électrique.

Dans ce rapport, nous exposerons tout d'abord la technique expérimentale. Nous nous sommes efforcés de travailler dans des conditions où la pollution des échantillons est évitée au maximum. Nous décrirons les résultats expérimentaux obtenus. La forte interaction entre lacunes et leur agglomération pendant la trempe est confirmée. Nous montrerons ensuite l'influence des impuretés sur le recuit du nickel trempé en étudiant les solutions solides nickel-fer, nickel-cobalt et surtout nickel-cuivre. Enfin, nous donnerons un essai d'interprétation de nos résultats expérimentaux.

CHAPITRE II

TECHNIQUE EXPERIMENTALE

La présence de lacunes dans le métal à pression et température fixées provoque une augmentation d'entropie qui compense l'augmentation d'énergie interne : il existe alors une concentration d'équilibre C_1 de lacunes donnée par la relation :

$$C_1 = \exp\left(\frac{S_1^F}{kT}\right) \exp\left(-\frac{E_1^F}{kT}\right)$$

où E_1^F est l'énergie de formation d'une lacune

et S_1^F l'entropie de formation de la lacune

Pour conserver la plupart des lacunes en équilibre à haute température, on réalise une trempe rapide de l'échantillon jusqu'à une température suffisamment basse à laquelle elles ne migrent pratiquement pas : on obtient des lacunes en sursaturation en équilibre métastable.

Nous avons choisi d'utiliser la résistivité électrique comme paramètre d'étude des lacunes. Les mesures électriques sont précises et relativement faciles à mettre au point. Toutes choses égales par ailleurs, ses variations sont proportionnelles à la concentration en lacunes.

Par contre, c'est un paramètre sensible à de nombreux phénomènes ce qui complique son interprétation. La validité de la méthode repose donc entièrement sur la signification de l'augmentation de résistivité obtenue.

Si les variations de résistivité observées ne sont dues qu'aux lacunes trempées, le métal doit retrouver, après un recuit approprié, la résistivité qu'il avait avant trempe. L'analyse des isochrones après trempe, la détermination des cinétiques de revenu et des énergies de migration doivent permettre en principe de dégager la part due aux lacunes dans les phénomènes observés et de bâtir un modèle permettant de préciser la signification de la résistivité trempée.

II.1 - DISPOSITIF DE TREMPÉ

II.1.1. - Méthode choisie

Pour éviter la pollution par le milieu de trempe, l'échantillon est placé dans une ampoule en pyrex remplie d'un gaz servant d'échangeur thermique et plongée en permanence dans un bain d'azote liquide. L'échantillon chauffé par effet Joule est trempé par coupure du courant. Pour avoir une vitesse de trempe élevée et une trempe homogène, pour minimiser l'écrouissage dû à la contraction du fil pendant la trempe, on est amené à mettre l'échantillon sous forme de fil fin [34, 35] .

II.1.2. - Dispositif de trempe

Le fil échantillon, un fil témoin et leurs prises de potentiel, sont soudés par point sur un pied d'ampoule en pyrex comportant huit passages électriques en tungstène. Le pied est ensuite scellé au corps de l'ampoule sur un tour à verre ; pendant cette opération, l'ampoule est balayée par un courant d'argon.

L'ampoule montée (figure II-1) est mise en communication avec une installation permettant d'y faire un vide de 10^{-6} torr. Elle est ensuite remplie d'hélium purifié par passage sur du tamis moléculaire plongé dans l'azote liquide (figure II-2).

Nous avons choisi l'hélium en raison de son inertie chimique et de sa conductibilité thermique relativement élevée. On ne dispose pas de

données relatives à la diffusion de l'hélium dans le nickel. Cependant, des expériences de trempe menées sur le cuivre dont la structure est voisine de celle du nickel n'ont pas décelé de diffusion d'hélium [36] . Enfin, l'ampoule est fermée puis déposée horizontalement dans un cryostat contenant de l'azote liquide. Dans une autre version, pour éviter les inconvénients de la soudure de l'ampoule, le raccordement du corps de l'ampoule et du pied porte-échantillons se fait par un rodage. L'ampoule ainsi constituée est encore disposée horizontalement dans le cryostat à azote liquide, mais reste solidaire de l'installation à vide.

II.1.3. - Vitesse de trempe et diamètre de l'échantillon

Une étude préalable a permis d'étudier la vitesse de trempe en fonction du diamètre du fil et de la pression d'hélium [37] . Cette vitesse est contrôlée par l'enregistrement des variations de la résistance de l'échantillon en fonction du temps au cours de la trempe (figure II-3) ; la courbe est ensuite transformée en température fonction du temps. La température décroît exponentiellement pendant la trempe que l'on caractérise par la pente initiale.

Celle-ci peut d'ailleurs être estimée par la relation :

$$V_q = \frac{P}{C}$$

qui tient compte du bilan thermique à la température d'équilibre.

V_q : vitesse de trempe initiale en degré par seconde

P : puissance électrique consommée dans l'échantillon

C : capacité calorifique de l'échantillon à la température de trempe

Ce calcul conduit à des résultats en bon accord avec les valeurs mesurées.

Pour une pression d'hélium dans l'ampoule de l'ordre de 1 atmosphère, la vitesse de trempe initiale à partir de 1300°C est environ

15 000°C/sec pour un fil de 0,08 mm de diamètre et 30 000°C/sec pour un fil de 0,05 mm.

II.1.4. - Chauffage des échantillons

Le chauffage de l'échantillon se fait par passage du courant délivré par une alimentation stabilisée en tension. La température moyenne du fil entre les prises de potentiel est déduite de sa résistance mesurée avec une précision meilleure que 10^{-3} au pont de Thomson. L'utilisation de ce pont présente l'intérêt de permettre de rapides montées en température, la mise en température de l'échantillon ne demandant pas plus de 10 secondes.

II.2 - MESURES DE RESISTIVITE ELECTRIQUE

Les variations de résistivité du métal dues aux traitements thermiques sont mesurées à la température de l'azote liquide.

En utilisant la valeur de $5 \mu\Omega$ cm pour l'accroissement de résistivité dû à 1 % de lacunes en concentration atomique [26] , on voit qu'à une concentration de 10^{-5} lacunes libres correspond un excès de résistivité de $5.10^{-3} \mu\Omega$ cm. La résistivité du nickel à la température de l'azote liquide étant de $0,5 \mu\Omega$ cm, les mesures doivent avoir une précision relative meilleure que le millième.

Ces mesures sont effectuées par la méthode d'opposition en utilisant un potentiomètre CAMBRIDGE type 44.248 susceptible de déceler 10^{-7} volt . Le courant de mesure est fourni par un ensemble de batteries de 6 volts en parallèle. Il est choisi assez faible, de l'ordre de 20 mA, pour éviter l'échauffement de l'échantillon pendant la mesure.

En réalité, la température du bain d'azote liquide fluctue. Le fil témoin monté parallèlement à l'échantillon ne subit pas de trempe et permet de corriger la température. A chaque mesure, on détermine la différence de résistivité entre l'échantillon et le témoin ; seule, la variation de cette

différence est significative.

Nos fils ont un diamètre de 0,05 mm et une longueur entre prises de potentiels de l'ordre de 4 cm. Dans ces conditions, quand on compare deux valeurs successives de la différence de résistivité entre échantillon et témoin, l'incertitude absolue est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5} \mu\Omega \text{ cm}$. En fait, les mesures donnent la résistance de l'échantillon; pour atteindre la résistivité, il faut connaître le facteur géométrique de l'échantillon.

II.3 - MESURES DES CARACTERISTIQUES DE L'ECHANTILLON

II.3.1. - Facteur géométrique de résistance

Sur des fils de 0,05 mm de diamètre, les mesures directes de dimensions sont peu précises. De plus, les variations de diamètre entraînent sur le facteur géométrique k , une correction difficile à évaluer. Nous utilisons de préférence une méthode utilisant les mesures de résistance. Admettant la règle de Matthiessen, nous avons :

$$R(T) = k [\rho_0(T) + \rho_i + \rho_d] \quad \text{III-1}$$

$\rho_0(T)$ est la résistivité du métal parfait à la température T , ρ_i est l'excès de résistivité dû à la présence d'impuretés et ρ_d est un terme dû aux imperfections du réseau.

En négligeant la dilatation du fil :

$$k = \frac{R(T_1) - R(T_2)}{\rho(T_1) - \rho(T_2)} \quad \text{III-2}$$

On dispose des valeurs de $\rho(T)$ de 15°K à 295°K [38] .

A partir d'une mesure de résistance à 295°K et d'une mesure à la température de l'azote liquide (77°K), on peut calculer k . L'incertitude sur k provient pour une bonne part de l'incertitude sur la résistivité du métal parfait et pour une moindre part de l'incertitude sur la mesure de la résistivité à 295°K.

Dans ces conditions, on peut admettre que le facteur géométrique est connu à 0,3 % près.

Toujours d'après la relation III-1, on peut suivre les variations du terme $\rho_i + \rho_d$ pour un ou plusieurs échantillons. Pour cela, on considère le rapport :

$$\eta = \frac{R(295^\circ\text{K})}{R(77^\circ\text{K})} = \frac{\rho_o(295^\circ) + \rho_i + \rho_d}{\rho_o(77^\circ) + \rho_i + \rho_d} \quad \text{III-3}$$

Si η est le rapport des résistances mesurées après recristallisation, le terme ρ_d est négligeable devant ρ_i .

Nous pouvons choisir ce rapport comme critère de pureté globale des échantillons : il est une fonction croissante de la pureté. D'après les données de résistivité sur le nickel, pour $\rho_i = 0$, $\eta = 14,1$.

II.3.2. Etalonnage en température

Nous avons choisi de chauffer le fil par effet Joule ; il est donc très commode de connaître sa température moyenne en mesurant sa résistance.

Une étude préliminaire a permis d'établir la courbe donnant la résistance d'un fil de nickel pur entre 20° et 1300°C.

L'étalonnage résistance température pour un échantillon se fait d'après la relation :

$$R(T) = k [\rho(T) - \rho(77^\circ\text{K})] + R(77^\circ\text{K}) \quad \text{III-4}$$

Dans tout ce qui précède, nous avons admis la règle de Matthiessen. On estime généralement qu'elle est bien vérifiée pour les températures supérieures au quart de la température de Debye qui est de 110°K pour le nickel [39] . D'autres études [40, 41] ont montré que la loi est encore

valable en première approximation pour les températures au-dessus de celle de l'azote liquide.

II.4 - PREPARATION ET TRAITEMENTS DES ECHANTILLONS

Nous avons utilisé du nickel de fusion de zone fourni par le Service de Physique du Solide du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

Le barreau est laminé jusqu'à des dimensions transversales de l'ordre de 2 mm puis tréfilé jusqu'à un diamètre de 0,05 mm.

L'échantillon et son témoin découpés dans le matériau obtenu sont montés sur l'ampoule de la façon déjà décrite. La partie utile entre les prises de potentiel a environ 3 à 4 cm de long. Après installation dans l'ampoule, les fils subissent un recuit de recristallisation d'environ une heure à 1 000°C. Cette température est estimée au pyromètre.

L'examen micrographique montre l'apparition d'une structure bambou ; la taille des grains est de l'ordre de 1 à 2 fois le diamètre du fil. On détermine alors le coefficient géométrique puis la courbe d'étalonnage résistance-température. On recuit l'échantillon que l'on veut étudier pendant 5 minutes à la température de trempe puis on mesure sa résistance à 77°K. Le traitement est poursuivi tant que les mesures de résistance à 77°K indiquent une variation de l'état du métal.

Après cette stabilisation, on contrôle l'évolution du facteur géométrique. L'échantillon est alors prêt : il est porté 30 secondes à la température de trempe et trempé par coupure du courant de chauffage. Il subit ensuite des recuits isochrones ou isothermes suivis par mesure de résistivité à la température de l'azote liquide.

RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS SUR LE NICKEL PUR

Des difficultés expérimentales ont perturbé les mesures sur beaucoup d'échantillons. Dans la majorité des cas, il s'agit d'hétérogénéités de chauffage qui apparaissent lors des différents traitements thermiques. Ainsi des zones chaudes se développent souvent et conduisent à la rupture prématurée de l'échantillon lorsqu'il est porté à haute température. Des pollutions accidentelles ont pu également se présenter au cours des traitements initiaux des échantillons. La faible amplitude des phénomènes observés nous a conduit à multiplier les expériences pour s'assurer de la reproductibilité des résultats et nous avons pu faire notre étude sur environ une cinquantaine d'échantillons, en faisant varier la température de trempe, la vitesse de trempe et la pureté. Nous avons observé des phénomènes communs à tous ces échantillons. Après les avoir analysés, nous étudierons de façon plus précise les résultats typiques obtenus sur des échantillons dont les rapports de pureté η sont supérieurs à 13. Nous les comparerons éventuellement aux résultats déduits d'expériences de trempe sur du nickel commercial beaucoup moins pur (99,98 %) [24] .

III.1 - PHENOMENES GENERAUX OBSERVES SUR DES ECHANTILLONS DE NICKEL PUR

III.1.1 - Recuit isochrone initial

Après une déformation plastique à la température ambiante, la résistivité électrique du nickel pur se restaure en deux stades principaux vers 370°K et 500°K avant la recristallisation. Par analogie avec la nomenclature utilisée dans le cas des métaux nobles, ils ont été respectivement

dénommés stade III et stade IV. Ce dernier stade diminue d'importance jusqu'à disparaître lorsque la pureté du métal augmente [15, 17, 22] .

Pour vérifier l'allure générale de la restauration du nickel déformé, nous avons effectué des recuits isochrones sur des échantillons bruts de tréfilage, c'est-à-dire n'ayant subi auparavant aucun traitement thermique. La figure III-1 représente une courbe typique. Elle révèle une diminution continue de résistivité de 300°K à 1 000°K. On peut cependant admettre la présence d'un stade de restauration vers 380°K précédant la recristallisation. On ne peut guère conclure quand à la présence du stade IV : ce fait est significatif vis à vis de la pureté de nos échantillons.

III.1.2 - Isochrones après trempe

L'aspect des revenus isochrones après trempe dépend beaucoup de la vitesse de trempe initiale.

Nous avons trempé depuis des températures allant de 1 200°K à 1 500°K des échantillons de 0,08 mm de diamètre. La vitesse de trempe initiale est alors d'environ 15 000°/sec. Les revenus isochrones présentent un aspect identique pour tous les échantillons (fig.III-2). On observe une chute de résistivité très brusque dès le premier recuit au voisinage de 80°K suivie d'un long palier jusqu'à 1 000°K. On retrouve à peu près la résistivité avant trempe.

Lorsqu'on trempe des échantillons de 0,05 mm de diamètre depuis des températures supérieures à 1 400°K, la vitesse de trempe initiale s'élève à 30 000°/sec. L'allure des revenus isochrones est totalement différente. Après une chute brusque comme dans le cas précédent, la résistivité électrique se restaure par étapes entre 300°K et 1 000°K.

Nous allons maintenant essayer de montrer que le revenu à basse température commun à tous les échantillons, quelle que soit la vitesse de trempe, n'est pas dû aux défauts ponctuels ; alors seule l'étude des

revenus entre 300°K et 1 000°K pour les échantillons de 0,05 mm de diamètre est importante.

III.2 - REVENU A BASSE TEMPERATURE

La présence d'un stade à 80°K est surprenante, car à cette température les lacunes sont en principe figées. Un phénomène de magnétostriction pourrait faire apparaître des défauts ponctuels type interstitiels qui seraient responsables de ce stade sans toutefois exclure les lacunes trempées.

Nous avons cherché à tester cette éventualité en faisant une étude systématique de l'amplitude du stade en fonction de la température de trempe sur des échantillons de 0,08 mm de diamètre.

Elle est assez variable avec les échantillons sans qu'il y ait corrélation avec le rapport de pureté. Elle dépend peu de la température de trempe entre l'ambiante et les hautes températures et elle est de l'ordre de $6.10^{-10} \Omega \text{ cm}$ après une trempe depuis 300°K (Fig.III-3). Il résulte de ces observations que le stade en question ne peut être dû à un revenu de lacunes trempées.

La chute brutale de résistivité à 80°K peut suggérer que le stade observé n'est pas complet et qu'il débute à des températures plus basses. Nous avons alors trempé nos échantillons en prenant l'hydrogène liquide à la place de l'azote liquide comme milieu cryogénique. Le phénomène a la même allure à 20°K ce qui élimine l'hypothèse d'un stade de revenu de défauts ponctuels à 80°K.

Si, à partir d'une température élevée on descend lentement en température en diminuant le courant de chauffage, on n'observe pas de chute de résistivité sur l'isochrone faite à la suite de ce traitement. L'observation d'un stade à basse température est donc bien liée à la trempe. La résistivité chute de façon sensible après passage d'un courant supérieur à 0,1 A alors que la température s'est élevée de moins d'un degré ; cependant, elle

semble suivre l'intensité du courant. Le phénomène observé ne présente guère le caractère d'un revenu de défaut activé thermiquement et semble lié au passage du courant.

Wuttig et Birnbaum [25] signalent que les mesures de résistivité du nickel à la température de l'hélium liquide sont dispersées tant que l'échantillon n'est pas soumis à un champ magnétique constant. Ce phénomène, intéressant en soi, ne semble donc pas dû aux défauts ponctuels.

Dès lors, nous éliminerons dans nos expériences la contribution de ce stade à la résistivité trempée et nous présenterons les courbes isochrones dans un domaine de température allant de 300°K à 1 000°K.

III.3 - ETUDE DES REVENUS ENTRE 300°K ET 1 000°K

III.3.1 - Caractéristiques générales

Des échantillons dont le rapport de pureté globale est voisin de 13,6 ont été trempés depuis 1 570°K puis, recuits pendant 5 minutes à des températures successivement croissantes par intervalles de 20° depuis 300°K.

La courbe obtenue, dite de recuits isochrones, est donnée figure III-4. L'augmentation de résistivité électrique due à la trempe s'élimine en trois étapes A, B, C.

Nous pouvons dégager dès maintenant quelques faits expérimentaux intéressants :

- La courbe de la figure III-4 n'est pas modifiée par une augmentation de la durée du recuit à chaque température.

- Selon les données de Seeger [26] et en supposant la trempe efficace, on devrait s'attendre à obtenir des augmentations de résistivité de l'ordre de $5.10^{-8} \Omega \text{ cm}$ pour une

trempe depuis 1 570°K ce qui correspondrait à une concentration atomique de lacunes en sursaturation voisine de 10^{-4} . En fait, la résistivité trempée observée est beaucoup plus faible soit $95.10^{-11} \Omega \text{ cm}$.

- L'allure générale du recuit ne semble pas être affectée par la température de trempe. Cependant, si cette température est inférieure à 1 300°K, aucun stade n'apparaît.

Nous allons maintenant étudier chaque stade plus en détail.

III.3.2 - Stade A

Le stade A est compris entre 320°K et 400°K. L'amplitude du revenu correspondant est égale en moyenne à $25.10^{-11} \Omega \text{ cm}$ soit environ 25 % de la résistivité trempée.

La figure III-5 représente les courbes de recuits isothermes effectués à 340°K, 357°K et 377°K sur des échantillons trempés depuis 1 570°K. Dans un premier temps, la diminution de résistivité est rapide ce qui correspond à des temps de demi-recuit très courts puis devient ensuite très lente. La résistivité totale recuite à chaque température indiquée est à peu près égale à celle de la courbe isochrone pour la même température.

L'énergie d'activation pour le stade mesurée par la méthode de Meechan et Brinkmann est égale à $0,85 \pm 0,05 \text{ eV}$ (figure III-6).

Quelques données concernant le stade A sont résumées dans la table III-1.

TABLE III-1

Température de trempe	Résistivité trempée	Température de recuit isotherme	Temps de demi-recuit	n*
1 570°K	$95.10^{-11} \Omega \text{ cm}$	340°K	39 sec	$2,5.10^3$
		357°K	33 sec	$5 \cdot 10^3$
		377°K	12 sec	10^4

n^* nombre moyen de sauts que fait une bilacune pendant le temps de demi-recuit en prenant 0,85 eV pour énergie de migration.

La vitesse de recuit s'analyse souvent en terme d'une équation du type :

$$-\frac{dc}{dt} = k c^p$$

c est la concentration du défaut qui diffuse

p est l'ordre de la réaction

Nous n'avons trouvé aucune loi simple qui rende compte des courbes isothermes que nous avons obtenues.

Les formes des courbes de vieillissement sont fréquemment utilisées pour déterminer le mécanisme par lequel des particules en sursaturation précipitent. Ham [42] a considéré en détail les lois de précipitation pour un grand nombre de conditions. Il montre que dans beaucoup de cas, la fraction de particules restant en solution est approchée par la forme :

$$\frac{c}{c_0} = \exp - (K D t)^n$$

D : coefficient de diffusion de la particule

K : constante tenant compte de la concentration en précipités

n : constante qui dépend de la géométrie du problème

Par exemple, la croissance de sphères de diamètre initial très petit, implique une valeur de n égale à $\frac{3}{2}$ pour le début de la précipitation et $n = 1$ au bout d'un temps assez long.

Pour la croissance de disques d'épaisseur constante, n est égal à 2 dès le début de l'agglomération. Pour la précipitation vers les dislocations contrôlée par la diffusion en l'absence de champ de force, n vaut 1, en présence d'un champ de force n égale $2/3$ tout au moins au début de la précipitation.

Nous avons porté fig III-7 $\ln(-\ln \frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_0})$ en fonction de $\ln t$.

La pente des droites obtenues donne des valeurs de n égales à 0,6 et 0,8. Aucun des mécanismes précédents ne peut expliquer de façon satisfaisante les valeurs de n obtenues.

III.3.3 - Stade B

Le stade B est compris entre 500°K et 610°K. Il est nettement séparé du stade A par un palier mais par contre il est prolongé de façon presque continue par le stade C. L'amplitude du revenu est assez faible et de l'ordre de $12.10^{-11} \Omega \text{cm}$: c'est la moitié de l'amplitude du stade A.

Il nous a été pratiquement impossible de déterminer une énergie d'activation pour le stade compte tenu de sa faible amplitude. On peut penser qu'il n'est pas dû à un processus unique d'activation étant donné la largeur du domaine de température dans lequel il s'étale.

Des recuits isothermes à 550°K et 575°K indiquent que la cinétique n'est pas simple bien qu'elle soit proche du premier ordre. Les temps moyens de recuit sont voisins de trente secondes.

III.3.4 - Stade C

La moitié environ de la résistivité trempée est recuite entre 610°K et 1 000°K. Deux sous-stades apparaissent : l'un d'amplitude faible entre 610°K et 720°K, l'autre entre 720°K et 1 000°K.

Des isothermes effectuées à 821°K, 874°K et 929°K sont représentées figure III-8.

L'énergie d'activation mesurée par la méthode de Meechan et Brinkmann est égale à $2,35 \pm 0,06 \text{ eV}$ (figure III-9). Notons que l'amplitude du stade C varie peu avec la température de trempe et les températures de vieillissement juste après trempe et correspondant au stade A.

III.4 - INFLUENCE DES IMPURETES

Des échantillons de rapport de pureté égal à 13,1 sont trempés dans les mêmes conditions que précédemment. La figure III-10 représente une courbe isochrone obtenue. La résistivité trempée est égale à $140.10^{-11} \Omega \text{ cm}$, donc beaucoup plus grande que pour les échantillons plus purs. Elle diminue de manière presque continue au cours du recuit depuis 360°K jusque $1\,000^{\circ}\text{K}$. On doit tout de même admettre la présence d'un stade entre 360°K et 500°K .

Nous avons pu également constater pour un même échantillon une évolution des courbes de recuits isochrones au cours des trempes successives depuis la même température. Le rapport de pureté de cet échantillon est passé de 13,6 à la première trempe à 13,3 à la dixième trempe. La résistivité trempée restant à peu près la même. Au départ, l'allure de l'isochrone est celle de la courbe typique puis peu à peu les stades A et B se rassemblent en un seul stade compris entre 410°K et 520°K (figure III-11).

Ce phénomène semble être dû à une pollution de l'échantillon par l'atmosphère de trempe c'est-à-dire l'hélium.

En effet, dans ce cas, l'ampoule non étuvée n'est pas restée en permanence dans le bain d'azote liquide et des gaz tels que l'oxygène et l'azote désorbés des parois peuvent contaminer l'hélium contenu dans l'ampoule.

Ces résultats, mettant en évidence la grande influence des impuretés sur l'allure des revenus dans le nickel trempé, ne peuvent qu'être qualitatifs car nous connaissons mal les types d'impuretés qui interviennent. Dans le chapitre suivant, nous reviendrons sur ce point en introduisant dans le nickel pur des impuretés connues.

III.5 - RETOUR SUR LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Pour essayer de déterminer l'influence des impuretés gazeuses, des

échantillons ont été dégazés sous ultra-vide. Nous nous sommes aperçus que les échantillons ainsi préparés avaient un rapport de pureté voisin de 10 seulement et que l'allure des recuits isochrones après trempe, était semblable à celle des échantillons pollués.

Pour obtenir un vide de 10^{-9} torr dans la capsule, il faut l'étuver à 450°C pendant 24 heures. Le maximum de dégazage situé vers 200°C correspond à la désorption par la paroi de verre, d'oxygène, d'azote, d'oxyde de carbone et de vapeur d'eau : les échantillons peuvent alors se polluer. L'opération étuvage étant terminée, il faut dégazer les échantillons en les chauffant vers 1300°C par effet Joule pendant au moins 15 minutes. La vitesse d'évaporation très grande vaut environ $10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{sec}^{-1}$. La variation relative du diamètre des échantillons est donc de l'ordre de 8 % pour un chauffage de 5 minutes. Il est impossible, dans ces conditions, de les dégazer convenablement.

III.6 - ESSAI DE SYNTHESE DES RESULTATS

III.6.1 - Amplitude totale de la résistivité trempée

Dans le cas d'une trempe idéale, l'augmentation de résistivité due à la trempe $\Delta \rho$ est de la forme :

$$\Delta \rho = B \exp (-E_f/kT_Q)$$

Le diagramme représentant les valeurs de $\ln(\Delta \rho)$ pour plusieurs températures de trempe T_Q en fonction de $1/T_Q$ donne une droite de pente $-E_f/k$ permettant de mesurer l'énergie de formation des lacunes E_f .

Dans nos expériences comme dans celles de Mughrabi et Seeger [23] , l'amplitude de la résistivité trempée est faible. La concentration en lacunes libres correspondante serait de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} en prenant $5 \mu\text{m}$ cm par pourcent atomique de lacunes. C'est moins du dixième de ce que devrait garder une trempe idéale. Il est impossible, dans ces conditions, de déterminer une énergie de formation des lacunes.

La plus grande partie des lacunes s'agglomère pendant la trempe ou est probablement perdue aux joints de grains, à la surface, ou sur les dislocations.

Il est possible d'estimer les pertes sur ces nombreux puits en utilisant les équations de la diffusion avec les conditions aux limites appropriées.

Si les lacunes diffusent de l'intérieur vers la surface d'une sphère [43] ou vers des dislocations [42], la fraction x de lacunes perdue sur chaque puits pendant le temps t est égale à :

$$x \approx \frac{3,4}{a} \sqrt{D t} \quad \text{vers la surface d'une sphère}$$

$$x \approx \frac{2 \pi N_D}{\ln \left[\frac{1}{r_0 (\pi N_D)^{1/2}} \right] - \frac{3}{5}} D t \quad \text{vers les dislocations}$$

a : rayon de la sphère

r_0 : rayon effectif des dislocations

N_D : densité de dislocations/cm²

D : coefficient de diffusion des lacunes

Nous avons vu que la longueur des grains est au moins égale au diamètre des échantillons ; nous groupons donc les pertes vers la surface et les joints de grains en prenant $a = 2,5 \cdot 10^{-3}$ cm. Pour le nickel

$$D t = 10^{-16} \bar{n} \text{ où}$$

$\bar{n}$: est le nombre moyen de sauts pendant la trempe.

La densité de dislocations est de l'ordre de $10^7/\text{cm}^2$ [33] et nous choisissons r_0 de l'ordre de $100 \text{ \AA}$ [44]. Dans ces conditions :

$$x \approx 1,36 \cdot 10^{-5} \sqrt{\bar{n}} \quad \text{pour la surface et les joints de grains}$$

$$x \approx 1,35 \cdot 10^{-9} \bar{n} \quad \text{pour les dislocations}$$

Le nombre de sauts que peut faire une lacune pendant la trempe

en fonction de la vitesse de trempe et de la température initiale pour une loi de refroidissement exponentielle est obtenu en intégrant numériquement la relation :

$$dn = z \nu_1 \exp\left(\frac{S_1^m}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_1^m}{kT}\right) dt$$

Pendant une trempe depuis 1 570°K, les lacunes font en moyenne de 10^7 à 10^8 sauts.

Les pertes aux joints de grains et aux dislocations sont équivalentes et au total de l'ordre de 25 %. Cette valeur n'est pas suffisante pour expliquer la faible amplitude de la résistivité trempée.

III.6.2 - Agglomération des lacunes pendant la trempe

Lozes [33] a étudié conjointement par résistivité électrique et microscopie électronique, des échantillons de nickel trempé. L'observation révèle que des amas existent déjà en fin de trempe. Ce sont le plus souvent des boucles de dislocations parfaites de diamètre compris entre 100 Å et 400 Å. Leur concentration atomique est voisine de 10^{-10} ce qui correspond à une concentration de lacunes de l'ordre de 10^{-5} .

Le bilan des lacunes ainsi amassées et des lacunes perdues, ne permet pas encore de justifier la faible concentration de lacunes libres restant en fin de trempe.

Les pertes en lacunes sont donc sous-estimées. En effet, pendant la trempe, il peut se former des bilacunes plus mobiles, ce qui accentuerait les pertes vers les puits fixes.

Dans le modèle quasi-chimique, Lozes [33] a calculé sur machine, la variation des concentration en lacunes et bilacunes pendant la trempe, en supposant que seules les lacunes et bilacunes sont susceptibles de se déplacer dans le métal et qu'il ne se forme aucun agglomérat de taille

supérieure à la bilacune.

Les résultats obtenus montrent que l'action des dislocations, de la surface et des joints de grains, devrait au maximum entraîner l'élimination de 60 % des défauts créés à haute température. Ce processus ne peut être le seul en jeu car là encore, les pertes ainsi évaluées sont insuffisantes.

Il est donc probable qu'il se produit pendant le refroidissement une importante agglomération de lacunes, bien supérieure à ce que laissent supposer les observations de microscopie électronique. Cette idée semble confirmée par la grande amplitude du stade C vis à vis des stades A et B. En effet, Clarebrough et al [45] ont montré que le dernier stade de restauration du cuivre trempé est dû à des amas sphériques ou à des boucles prismatiques formées au cours des recuits successifs. En fait, 50 % de la résistivité trempée disparaît dans le stade C. Cela semble anormalement grand par rapport à l'amplitude des stades correspondants dans le cas du cuivre (30 %) [46] et de l'aluminium (25 %) [47] et conduit à penser que des amas plus petits et plus nombreux pourraient se dissocier dans ce stade. L'énergie d'activation égale à 2,4 eV que nous avons mesurée dans le stade C, bien inférieure à 2,81 eV valeur de l'énergie d'auto-diffusion dans le nickel [26] , rend cette idée vraisemblable. La présence d'un sous-stade entre 620°K et 760°K, est probablement due à l'éclatement de petits amas de quelques lacunes qui se seraient formés au cours des recuits successifs ; c'est un argument supplémentaire pour l'agglomération des lacunes pendant le refroidissement.

L'existence de petits amas dès la fin de la trempe permettrait ainsi d'expliquer les temps de demi-recuit très courts observés aussi bien dans le stade A que le stade B.

Une agglomération tendrait donc à réduire le nombre de lacunes perdues sur les puits fixes et à rendre très faible la concentration en lacunes libres à la fin de la trempe.

III.6.3. - Identification des stades A et B

La restauration du nickel trempé suivie par résistivité électrique est assez analogue à celle du nickel déformé et semble dépendre beaucoup des impuretés [23, 24] .

Les courbes de recuit pour le nickel pur révèlent un stade correspondant au stade III. Les énergies d'activation suivantes ont été rapportées : 0,72 eV [23] et $1,0 \pm 0,1$ eV [25] .

Les résultats obtenus sur le nickel déformé montrent que l'énergie de migration des monolacunes est comprise entre 1,3 eV et 1,6 eV [8, 13, 16, 17, 18] . La valeur déduite des expériences de trempe [23, 24] est de l'ordre de 1,45 eV. Sur la base de la théorie élastique, FLYNN [48] estime cette énergie à 1,42 eV. De plus, Seeger a montré [6] que les résultats de la diffusion à haute température peuvent être expliqués en tenant compte des contributions des monolacunes et des bilacunes si l'on prend 1,47 eV pour l'énergie de migration des monolacunes et 0,82 eV pour les bilacunes.

De ces observations, nous pouvons conclure que l'énergie d'activation égale à 0,85 eV mesurée dans le stade A s'apparente à l'énergie de migration des bilacunes.

Le stade B qui apparaît sur nos courbes de recuits isochrones s'identifie assez bien avec le stade IV attribué généralement à la migration des monolacunes.

Dans ces conditions, il est raisonnable de penser tout d'abord que les bilacunes migrent dans le stade A et les lacunes dans le stade B.

Le problème est alors de savoir de quelle façon elles disparaissent. Les cinétiques de recuit dans le stade A ont une allure particulière et n'obéissent pas à une loi bien définie ; le processus d'élimination

dominé par les bilacunes n'est pas simple et rend l'interprétation difficile.

On peut reprendre les expressions du paragraphe III.6.1. et le nombre de sauts calculé dans la table III.1 pour estimer les pertes de bilacunes sur les puits fixes. La fraction de lacunes perdue est alors estimée à 0,01 % sur les joints de grains et 0,001 % pour les dislocations. Autant dire que pratiquement les bilacunes ne disparaissent pas sur les puits fixes. Ceci est confirmé par le fait qu'un recuit vers des puits de capacité infinie et d'efficacité constante s'effectue suivant une cinétique de premier ordre, ce n'est pas le cas de nos cinétiques de recuit.

L'existence d'une forte interaction entre les défauts trempés dans le nickel pur, favorable à leur agglomération, est, comme nous l'avons vu, possible.

Dans cette hypothèse, le fait que l'amplitude du stade A soit supérieure à celle du stade B repose le problème de l'identification du stade B que nous avons comparé précédemment au stade IV.

Le stade IV dans les expériences de déformation du nickel est fortement lié à la présence d'impuretés. Clarebrough et al [13] ont montré son existence pour du nickel à 99,96 %. Simson et Sizmann [17] Merklen et Dimitrov [15] Bridges et Ball [22] ne l'observent pas pour du nickel à 99,999 %.

Les expériences sur le nickel trempé [23, 24] aboutissent à un résultat analogue.

Cette conclusion est également vérifiée pour le cuivre pur. Wright et Evans [46] confirment que le recuit entre 100°C et 200°C du cuivre trempé est fortement diminué si la trempe est faite en atmosphère d'oxyde de carbone.

Il nous est donc difficile de déterminer d'une façon définitive la nature du stade B. Il est nécessaire d'obtenir des renseignements complémentaires par l'introduction d'impuretés connues dans le nickel pur.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DES IMPURETES SUR LE RECUIT DES LACUNES DANS LE NICKEL TREMPE

Les résultats précédents ont montré toutes les difficultés rencontrées pour l'interprétation des résultats dans la trempe du nickel pur. La présence d'impuretés en faible quantité a un effet marqué sur les stades de recuit, notamment le stade IV.

Pour tirer des conclusions valables pour le métal pur à partir d'expériences sur le métal dont nous disposons, une étude de l'influence de divers solutés est indispensable.

Nous avons choisi d'introduire dans le nickel, du cuivre, du fer et du cobalt pour deux raisons principales :

- les énergies d'hétérodiffusion à dilution infinie de ces trois métaux dans le nickel sont plus petites que l'énergie d'auto-diffusion du nickel [49] ce qui laisse supposer une interaction lacune-impureté assez forte.
- le rayon atomique de chaque élément est voisin de celui du nickel si bien que l'énergie d'interaction est de nature électronique principalement.

Nous rapportons d'abord des expériences faites sur la trempe du nickel sous atmosphère d'hélium et d'hydrogène afin de mettre en évidence

l'influence des impuretés gazeuses introduites par le milieu de trempe.

Nous étudierons ensuite la trempe des solutions solides diluées du cuivre dans le nickel. Les résultats obtenus permettront de préciser dans ce cas l'interaction lacune-impureté.

Enfin, nous signalerons les anomalies de résistivité électrique des solutions solides de nickel-fer et de nickel-cobalt.

IV.1 - TREMPE DU NICKEL EN ATMOSPHERE D'HYDROGENE

IV.1.1 - Allure du recuit isochrone

Pour étudier l'influence des impuretés gazeuses introduites par le milieu de trempe, nous avons chauffé, puis trempé sous atmosphère de 95 % d'hélium et 5 % d'hydrogène en volume, des échantillons de nickel identiques à ceux utilisés dans les expériences précédentes.

La figure IV-1 représente une courbe de recuits isochrones effectuée après une trempe depuis 1 270°K. Trois stades de revenu α , β , γ sont en évidence. Le premier, α , se situe dans un domaine de température allant de 220°K à 340°K, le second, β , s'étend de 400°K à 500°K et le troisième γ de 550°K à 800°K. L'influence de l'atmosphère de trempe sur l'allure du recuit est très nette.

Si l'on compare aux résultats obtenus sur le nickel trempé sous atmosphère d'hélium pur, on n'observe plus le stade III attribué aux bilacunes et le stade B du nickel pur n'apparaît pas.

Le stade β est assez comparable au premier stade qui apparaît sur les courbes de recuits isochrones dans le cas de nos échantillons pollués et sur les courbes obtenues par Wuttig et Birnbaum [25] par trempe du nickel en atmosphère d'oxyde de carbone.

L'amplitude du revenu correspondant au stade α est peu influencée par la température de trempe et la vitesse de refroidissement. Ce fait nous fait écarter toute interprétation de ce phénomène mettant en jeu des défauts lacunaires. Il est plus raisonnable de penser à une diffusion de l'hydrogène dans le réseau.

IV.1.2 - Etude de la diffusion de l'hydrogène

Pour confirmer l'hypothèse précédente, nous avons trempé dans les mêmes conditions des échantillons de nickel de 0,08 mm de diamètre et de même pureté [50]. Ces échantillons trempés en atmosphère d'hélium pur, nous l'avons vu, ne présentent pas de stade de revenu dû aux défauts ponctuels. La courbe de recuit isochrone de la figure IV-2 montre un stade important aux environs de 290°K et un stade d'amplitude plus faible vers 500°K.

La figure IV-3 donne l'allure de recuits isothermes à 270, 300 et 320°K. Ceux-ci révèlent une cinétique du premier ordre à l'exception d'un régime transitoire initial et permettent de calculer une énergie de migration égale à $0,48 \pm 0,04$ eV pour le premier stade. On interprète alors ce dernier comme étant dû à la diffusion vers la surface de l'hydrogène retenu par trempe en solution interstitielle [23, 51]. On peut traduire les courbes de recuit isotherme de la figure IV-3 par une expression mathématique reliant la variation de résistivité, le coefficient de diffusion D de l'hydrogène dans le nickel et le temps.

La résistivité d'un fil de nickel contenant de l'hydrogène dissous s'écrit :

$$\rho(r,t) = \rho_0 [1 + k c(r,t)]$$

ρ_0 est la résistivité du métal pur

$k c(r,t)$ est l'augmentation de résistivité due à une concentration locale $c(r,t)$ d'hydrogène.

La concentration $c(r,t)$ est solution de l'équation de la diffusion en coordonnées cylindriques [52] .

Si $R(t)$ est la résistance du fil échantillon au temps t , R_{∞} la résistance du fil après recuit, R_i la résistance initiale du fil après trempe, il vient :

$$\frac{R(t) - R_{\infty}}{R_i - R_{\infty}} = \frac{4}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_n^2} \exp(-D \alpha_n^2 t)$$

a est le rayon du fil échantillon

α_n est tel que les $a \alpha_n$ soient les zéros de la fonction de Bessel d'ordre zéro

Après le régime transitoire initial, le phénomène de diffusion peut être décrit à l'aide d'une seule constante α_1 , d'où :

$$\frac{R(t) - R_{\infty}}{R_i - R_{\infty}} = \frac{4}{(a \alpha_1)^2} \exp(-D \alpha_1^2 t)$$

La figure IV-4 représente une courbe $\ln(R - R_{\infty})/(R_i - R_{\infty})$ en fonction du temps, la pente de la droite obtenue permet de déduire le coefficient de diffusion D pour une température donnée. La loi de variation de D avec la température représentée à la figure IV-5 conduit à évaluer le coefficient D_0 de diffusion de l'hydrogène dans le nickel égal à $3,5.10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ et l'énergie d'activation à $0,44 \pm 0,8 \text{ eV}$, comparable à celle mesurée directement sur les courbes isothermes.

Le deuxième stade est aussi lié à la présence d'hydrogène car il apparaît sur des échantillons trempés à partir de 870°K , température à laquelle la concentration en défauts ponctuels est négligeable. On pourrait penser à de l'hydrogène résiduel fixé sur des dislocations comme le suggèrent les expériences de Leteurtre [53] .

Notre but étant seulement de vérifier l'incidence possible de

l'atmosphère de trempe sur les stades de recuit du nickel pur, nous n'avons pas poursuivi l'étude des stades β et γ .

IV.2 - TREMPE DE SOLUTIONS SOLIDES DILUEES DU CUIVRE DANS LE NICKEL

Après avoir rappelé brièvement les conditions expérimentales, nous examinerons l'influence de la concentration en cuivre sur l'allure des recuits isochrones après trempe ce qui permettra de préciser dans quelles conditions nous avons mesuré l'énergie d'interaction lacune-cuivre.

IV.2.1. - Conditions expérimentales

Les fils de nickel pur de 0,08 mm de diamètre, échantillons et témoins sont montés sur le pied de l'ampoule ; on y dépose du cuivre par électrolyse dans une solution de sulfate de cuivre. L'ampoule est ensuite installée de la manière déjà décrite. On fait diffuser le cuivre à l'intérieur des fils en les chauffant par effet Joule.

Le temps de diffusion peut être déterminé à partir du coefficient de diffusion du cuivre dans le nickel [55] . En utilisant les calculs de CERESARA et al [56] , on trouve qu'à 1 400°K la concentration diffère de moins de 1 % de la concentration homogène au bout de dix heures de diffusion.

IV.2.2.- Relation entre la résistivité électrique du nickel-cuivre et la concentration en cuivre

La concentration atomique en cuivre C_1 d'un échantillon est déduite des mesures de résistivité. Pour cela, une série d'échantillons ont été préparés comme il a été décrit précédemment et analysés par spectrocolorimétrie [57] .

La figure IV-6 représente la résistivité électrique d'échantillons de nickel-cuivre bien recuits, mesurés à la température de l'azote liquide, en fonction de la concentration atomique en cuivre. Celle-ci varie de 0 à

$4 \cdot 10^{-3}$. Conformément à la règle de Matthiessen [41] l'accroissement de résistivité par rapport au nickel pur est proportionnel à la concentration en cuivre. Il est de $0,98 \pm 0,05 \mu\Omega\text{cm}$ par pourcent atomique de cuivre.

IV.2.3 - Influence de la concentration en cuivre sur les défauts trempés

Pour les échantillons utilisés, la vitesse de trempe initiale est environ $15\,000^\circ/\text{sec}$: ce n'est pas suffisant pour obtenir un effet sur le nickel pur.

Pour des trempes depuis $1\,270^\circ\text{K}$, la figure IV-7 donne l'augmentation de résistivité due à la trempe en fonction de la concentration en cuivre.

La résistivité trempée, pratiquement nulle dans le cas du nickel pur, augmente rapidement avec la concentration en cuivre. C'est la preuve, la plus directe que nous ayons, d'une forte interaction entre lacune et cuivre.

Cette résistivité reste, dans le domaine de concentration étudié, plus de deux fois plus faible que ce que l'on devrait tremper pour une trempe idéale [26] . On perd encore une forte proportion de lacunes bien que l'on ait d'autant plus de chances de retenir les lacunes que l'échantillon est plus concentré en cuivre et que la température de trempe est plus basse.

Pour préciser cette interaction lacune-impureté, nous allons examiner le revenu de la résistivité trempée en fonction de la concentration en cuivre.

IV.2.4 - Etude des isochrones pour diverses concentrations

1) La concentration atomique en cuivre $C_1 = 1,4 \cdot 10^{-3}$

La résistivité trempée due à une trempe depuis $1\,470^\circ\text{K}$ est

de l'ordre de $1,4.10^{-9} \Omega \text{ cm}$ alors que pour une trempe efficace sur le nickel pur, elle serait de $6.10^{-9} \Omega \text{ cm}$.

La figure IV-8 représente la courbe isochrone obtenue. Nous pouvons distinguer deux stades : le premier a, entre 500°K et 600°K correspond à 20 % de la résistivité trempée et le second b, de grande amplitude s'étend au delà de 750°K . Au-dessus de 1100°K , toute la résistivité trempée est éliminée.

2) La concentration atomique en cuivre $C_i = 3,2.10^{-3}$

Pour des trempes depuis 1200°C , l'amplitude de la résistivité trempée est en moyenne égale à $2.10^{-9} \Omega \text{ cm}$. Deux stades sont à nouveau en évidence (figure IV-9), mais le stade a correspond à un recuit de 55 % de la résistivité trempée. Il faut noter que la diminution de résistivité après recuit est supérieure à l'augmentation de résistivité due à la trempe c'est-à-dire qu'après recuit, la résistance de l'échantillon est plus petite qu'avant la trempe.

3) La concentration atomique en cuivre $C_i = 3,9.10^{-3}$

La figure IV-10 montre que l'allure du recuit décrit précédemment s'accentue. Le stade a a une amplitude plus grande que la résistivité trempée. Ce fait a été vérifié sur un grand nombre de courbes isochrones qui d'ailleurs coupent toujours l'axe des températures aux environs de 600°K . Le stade b s'est déplacé vers les basses températures d'une centaine de degrés et son amplitude a diminué.

Après plusieurs cycles trempe-recuit, l'échantillon devient plus pur ; une analyse chimique quantitative sur un échantillon ayant subi une quinzaine de cycles le confirme. Il est donc probable que pendant le stade a les lacunes entraînent les atomes de cuivre dans leur migration.

IV.2.5 - Examen des résultats

L'étude du stade a montre qu'il peut être décrit en majeure partie par des cinétiques du premier ordre. L'énergie d'activation déterminée par la méthode de Meechan et Brinkmann est égale à $1,53 \pm 0,05$ eV. Cette valeur est très proche de l'énergie de migration des monolacunes, correspondant au stade IV du nickel pur déformé.

Tous ces faits sont en faveur de la migration d'un complexe lacune-impureté dans le stade a. Pour le début du stade b, nous notons une cinétique du second ordre et une énergie d'activation de 2,60 eV. A 820°K, le temps de demi-recuit est de l'ordre de 2 mn ; dans ces conditions, le défaut n'effectuerait en moyenne qu'une dizaine de sauts avant de se recuire. On pense plutôt que les amas formés peuvent perdre des lacunes et que l'énergie d'activation serait alors l'énergie du premier saut. Ajoutons qu'à cette température, l'allure des recuits isothermes dépend fortement de la façon dont a été éliminé le stade a.

Ainsi, on peut penser qu'à la fin de la trempe, il n'existe plus de lacunes libres. Le cuivre retient les lacunes en favorisant la nucléation d'amas. Plus grande est la concentration en cuivre, plus forte est la concentration en complexes lacune-impureté.

Tout ceci justifie le choix de la concentration en cuivre $C_1 = 3,9.10^{-4}$ pour déterminer l'énergie de liaison de ces complexes. Si nous supposons que les complexes sont suffisamment petits pour que l'accroissement de résistivité qu'ils introduisent soit la somme des accroissements de résistivité dus à leurs composants, la résistivité trempée est proportionnelle à la concentration globale en lacunes après trempe.

IV.2.6 - L'énergie de liaison lacune-cuivre dans le nickel

Elle est déduite de l'énergie de formation apparente des lacunes dans une solution solide diluée de concentration en cuivre $C_1 = 3,9.10^{-3}$

La figure IV-11 représente le logarithme de l'excès de résistivité due à la trempe en fonction de l'inverse de la température de trempe. La courbe pour le nickel pur calculée à partir des données de Seeger est tracée sur le même diagramme. Dans la partie linéaire entre 800 et 1 100°K, la résistivité trempée est nettement supérieure à ce qu'elle devrait être dans le nickel pur, ce qui confirme que l'énergie de liaison lacune-cuivre est positive. On détermine une énergie de formation apparente de $1,1 \pm 0,1$ eV.

D'après la relation de LOMER [58] et en prenant 1,35 eV pour l'énergie de formation des lacunes dans le nickel pur, nous estimons l'énergie de liaison lacune-cuivre à $E_1^B = 0,34 \pm 0,07$ eV.

Si nous utilisons l'ordre de grandeur de la résistivité trempée, à 1 000°K par exemple, et la valeur de $5 \mu\Omega$ cm par pourcent atomique pour la résistivité des lacunes, on trouve une énergie de liaison $E_2^B = 0,28 \pm 0,05$ eV.

La divergence entre E_1^B et E_2^B , valeurs tirées des mêmes résultats, met en cause l'utilisation du modèle de Lomer. Si l'on tient compte de la forte énergie de liaison, des complexes constitués de lacunes entourées de plusieurs atomes d'impuretés peuvent exister à côté des lacunes libres et des lacunes liées à une impureté, en équilibre thermodynamique.

La relation de DORN et MITCHELL [59] tient compte de cet effet. En traitant cette réaction comme précédemment et dans l'hypothèse où l'énergie de liaison entre une lacune et deux atomes d'impuretés est égale à deux fois l'énergie de liaison E^B , nous trouvons E^B égale à $0,25 \pm 0,05$ eV. D'après les données expérimentales [52] relatives à l'autodiffusion du nickel et à l'hétérodiffusion à dilution infinie du cuivre dans le nickel :

$$Q_{Ni} - Q_{Cu}^{Ni} = 0,27 \text{ eV}$$

La valeur de $E^B = 0,25$ eV est cohérente et justifie à postériori les hypothèses faites.

IV.3 - TREMPE DE SOLUTIONS SOLIDES DE NICKEL FER ET NICKEL COBALT

IV.3.1 - Préparation des échantillons

Des alliages contenant respectivement en concentration atomique 0,6 % de fer et 0,5 % de cobalt sont préparés par fusion dans un four à bombardement électronique. Les matériaux de départ sont du nickel de zone fondue, du fer et du cobalt Johnson Matthey à 99,995 %.

Après les traitements d'homogénéisation, les blocs obtenus sont laminés puis tréfilés. Les échantillons sous forme de fils de 0,05 mm de diamètre sont ensuite montés en ampoule scellée remplie d'hélium suivant la méthode décrite au chapitre II.

IV.3.2 - Anomalie de résistivité électrique de la solution nickel à 0.6%at.de fer [60]

Les échantillons, bruts de tréfilage subissent un premier recuit isochrone. Les courbes obtenues correspondent au comportement normal des solutions solides où les stades d'élimination des défauts ponctuels se superposent partiellement au stade de recristallisation proprement dit.

Sans aucun autre traitement thermique, les échantillons subissent un deuxième recuit isochrone au cours duquel la résistivité croît à partir de 700°K, passe par un maximum vers 1 200°K et diminue ensuite très rapidement jusqu'à 1 500°K, température à laquelle on arrête le recuit (figure IV-12). Il convient toutefois de remarquer que l'amplitude du phénomène est telle qu'il est impossible de le déceler lors du premier recuit s'il existe déjà.

Les échantillons sont ensuite trempés depuis 1 500°K et l'on peut constater sur la figure IV-12 que l'augmentation de résistivité, beaucoup plus forte que dans le cas précédent se fait en deux étapes : la première entre 500°K et 800°K, la seconde avec un maximum à 1 250°K.

Pour éliminer l'hypothèse d'hétérogénéités de concentration, les

échantillons ont été analysés à la microsonde de Castaing et en particulier, on ne note aucune accumulation de fer au voisinage des joints de grains.

Thomas [61] a observé des anomalies de ce genre dans des solutions solides dont au moins un des deux constituants est un métal de transition ; il les désigne sous le nom d'état K.

Nos observations sont peut-être à rapprocher des siennes dans la mesure où l'on tient compte de deux remarques essentielles. D'une part, l'état K a toujours été observé pour des solutions solides concentrées et n'a jamais été signalé, ni pour les solutions diluées, ni dans le cas de la solution solide nickel-fer. De plus, le rôle joué par les lacunes retenues par trempe n'est pas envisagé alors que dans notre cas, il semble très important.

IV.3.3 - La solution solide de nickel à 0,5 % at. de cobalt

Nous avons effectué toutes les opérations avant trempe comme pour la solution de nickel-fer et nous n'avons remarqué aucune anomalie de résistivité électrique au cours des différents recuits.

Cependant, après une trempe depuis 1 570°K les recuits isochrones présentent un aspect encore bien différent de ce que nous avons observé pour les solutions nickel-cuivre et nickel-fer (figure IV-13).

La résistivité trempée de l'ordre de $1,7.10^{-9} \Omega \text{ cm}$ est plus grande que pour le nickel pur trempé dans les mêmes conditions et se recuit d'une manière assez complexe. Après avoir diminué dans un premier stade, compris entre 320°K et 400°K, d'une quantité correspondant à 20 % de la totalité, elle croît très lentement jusque vers 600°K puis décroît jusque vers 770°K. Finalement, elle passe par un maximum situé à 850°K environ et s'élimine ensuite de façon continue.

Le premier stade bien que compris dans un domaine de température plus large s'apparente au stade A observé sur le nickel pur. Par

contre, le recuit entre 500°K et 1 300°K présente de façon très atténuée une allure assez proche de la solution nickel-fer. Ainsi, la solution solide nickel-cobalt étudiée apparaît comme un intermédiaire entre nickel-cuivre et nickel-fer.

IV.4 - CONCLUSIONS TIREES DES ETUDES PRECEDENTES

En ayant voulu élargir notre étude de l'effet dû aux impuretés sur le recuit du nickel trempé, nous avons mis en évidence des phénomènes très particuliers dans le cas des solutions solides de nickel-fer et de nickel-cobalt.

Il nous reste donc à tirer profit des résultats obtenus dans les expériences sur le nickel-cuivre. Dans le cas du nickel pur, le stade A est nettement supérieur au stade B. Le premier fait important est que le stade A n'apparaît pas sur les courbes de recuit après trempe de la solution solide nickel-cuivre. Par contre, le stade B s'identifie exactement au stade a bien que leur amplitude respective soit assez différente. On est tenté d'adopter le schéma suivant : le stade A très important pour du nickel pur diminue progressivement quand la concentration en impuretés augmente. Le stade B, au contraire, tend à disparaître quand la pureté du métal croît. L'énergie d'activation du stade a étant égale à 1,53 eV et les cinétiques étant du premier ordre, on peut penser à la migration de complexes lacunes-impuretés vers des amas. Par comparaison au stade a, le stade B du nickel pur peut être attribué de la même façon à la migration de complexes lacunes-impuretés ou au dépiégage de lacunes qui s'éliminent ensuite sur les amas formés pendant la trempe.

On pourrait schématiser le rôle des stades A et B de la façon suivante : le stade A serait dû essentiellement aux défauts de trempe, alors que le stade B n'interviendrait que par leur interaction avec des impuretés.

CHAPITRE V

DISCUSSION

Les courbes de recuits isochrones mettent en évidence un stade d'amas important. L'amplitude toujours faible des stades attribués aux défauts ponctuels correspond à une concentration en lacunes de l'ordre de 10^{-6} . Les lacunes sont ainsi en trop petit nombre pour pouvoir former tous les amas responsables du dernier stade observé dans les courbes isochrones.

Nous avons vu qu'il est vraisemblable d'admettre que le nombre de lacunes libres diminue pendant la trempe soit en s'éliminant sur des puits, soit surtout en s'agglomérant.

Nous nous proposons au cours de cette discussion d'essayer de rendre compte de la nature des amas formés et d'estimer leur concentration. Les hypothèses faites et les données obtenues permettront une interprétation possible des stades A et B.

V.1 - LE STADE C ET LES AMAS DE LACUNES

Les expériences décrites par Lozes [33] révèlent que les amas existant en fin de trempe sont des boucles de dislocations parfaites dont le diamètre est compris entre $100 \text{ \AA}$ et $400 \text{ \AA}$ et leur concentration est voisine de 10^{-10} . Les revenus effectués après trempe, à des températures pour lesquelles les défauts ponctuels ont disparu, semblent sans effet sur les agglomérats formés et visibles. Le seuil de visibilité dans ces expériences correspond à des amas de $40 \text{ \AA}$ de diamètre. Il peut donc se produire une agglomération de lacunes plus importante que ne le laissent supposer les observations de mi-

croscopie électronique.

Les gros amas de lacunes, surtout si ce sont des boucles parfaites, n'apportent qu'une faible contribution à la résistivité électrique du même ordre de grandeur que les dislocations. Des amas petits et nombreux, au contraire, pourraient, en se dissociant, justifier l'importante diminution de résistivité correspondant au dernier stade.

Pour dégager une idée sur la forme des amas présents, nous allons faire un retour sur les résultats obtenus par différents auteurs sur le nickel trempé ou irradié.

Les résultats expérimentaux obtenus sur l'aluminium, le platine, le cuivre, l'or, l'argent et le nickel montrent la présence de boucles de dislocations, de défauts d'empilement et de cavités. Un certain nombre de calculs a été fait sur les énergies relatives de ces nombreux défauts secondaires [62, 63] sur la base de la théorie élastique. Dans le cas du nickel, la cavité est la forme de défauts la plus stable (figure V-1). Johnson [64] a fait des calculs semblables à partir d'un modèle atomique utilisant une interaction centrale entre deux plus proches voisins : il obtient des résultats identiques. Bien que ces calculs ne tiennent pas compte du problème des cinétiques et du mécanisme de nucléation, ils montrent tout de même que l'on doit s'attendre à trouver des cavités dans le nickel trempé ou irradié. Wilsdorf [28] a été un des premiers à observer directement par microscopie électronique les défauts retenus par trempe dans le nickel. Il a trouvé une très faible densité de boucles de dislocations. Smallman et al [29] ont rapporté la présence de boucles de dislocations parfaites triangulaires dans des feuilles de nickel trempées, puis vieilles trente minutes à 250°C. Ces boucles étaient au voisinage d'enchevêtrement de dislocations et les auteurs pensent qu'elles étaient probablement dues à l'interaction des dislocations. Mader, Seeger et Sims [30] dans les mêmes conditions ont décelé des boucles dans des régions de forte densité de dislocations. Il est alors difficile de les attribuer à l'agglomération de lacunes. Laidler [32] a trempé des

feuilles de nickel assez épaisses ($5\ 000$ à $8\ 000\ \text{\AA}$). L'observation au microscope électronique aussitôt après trempe révèle des cavités octaédriques assez grosses dont la densité est de l'ordre de 10^9 à $10^{10}\ \text{cm}^{-3}$. Le vieillissement à 350°C des feuilles de nickel trempées ne modifie pas la densité de cavités observée juste après trempe. La diminution de la taille de ces cavités commence à partir de 500°C et s'accroît vers 600°C . Bourret [11] travaillant sur des feuilles de nickel irradiées aux neutrons à 78°K observe à côté des boucles interstitielles de petites cavités tétraédriques. Après recuit à 123°C , le nombre moyen de lacunes par cavité est environ 60 et il y a $2 \cdot 10^{17}$ cavités par cm^3 . Entre 520°C et 550°C , tous les défauts se recuisent avec une énergie d'activation de 2,2 eV. Brimhall et al [9] observent indirectement par une technique de diffraction aux petits angles des échantillons de nickel trempés, puis vieillis à 200°C . Ils interprètent les résultats obtenus par la présence de cavités dont la densité est de l'ordre de 10^{14} à $10^{15}\ \text{cm}^{-3}$.

Ces observations expérimentales sont en accord avec les résultats théoriques et il semble que la cavité soit une forme stable d'amas dans le nickel trempé ou irradié.

Cependant, Humbbe, Loretto et Clarebrough [31] ont trempé, sous vide, du nickel de zone fondue depuis $1\ 400^\circ\text{C}$ dans l'huile de silicone. Un vieillissement à 350°C produit des boucles imparfaites et des tétraèdres de défauts d'empilement. La distribution des défauts n'est pas uniforme. Il est difficile d'expliquer théoriquement l'apparition de ces défauts. Le métal utilisé par les auteurs est plus pur que dans les expériences précédentes ce qui signifie que l'énergie de faute d'empilement est plus faible quand le métal est plus pur. Sigler et Kuhlman-Wilsdorf [62] suggèrent que les impuretés, drainées par les lacunes vers les amas, abaissent l'énergie de faute d'empilement. Dans ces conditions, les calculs théoriques montrent que la stabilité des tétraèdres est comparable à celle des cavités.

Dans les fils de nickel que nous utilisons pour ce travail, la concentration en lacunes est plus petite que dans les feuilles trempées ou irradiées observées au microscope électronique. L'énergie d'activation que nous

avons déterminée pour le dernier stade, soit 2,4 eV, est inférieure à l'énergie d'autodiffusion du nickel (2,81 eV) et laisse prévoir l'existence de défauts moins stables que les gros amas détectés au microscope électronique.

Nous admettrons donc qu'en dehors des grosses boucles de dislocations parfaites, il existe de petites cavités qui, lorsqu'elles disparaissent, sont responsables de la plus grande partie du dernier stade de recuit.

V.2 - CONSIDERATIONS D'ENERGIE

V.2.1 - Energie d'activation correspondant à l'éclatement des amas

Lors du recuit, les amas de lacunes éclatent en libérant une lacune ou un groupe de lacunes. Etant donnée la température, ceux-ci migrent rapidement vers les puits. L'énergie nécessaire pour libérer ces lacunes diminue avec la taille de l'amas et les amas les plus petits s'éliminent au profit des grands [63] .

Dans ces conditions, nous allons essayer d'estimer la taille moyenne des amas contenus dans nos échantillons.

L'énergie de formation d'une lacune dans un réseau parfait est E_f . Dans ce cas, les sources de lacunes peuvent être soit la surface ou les joints de grains, soit les dislocations qui montent par émission de lacunes. L'énergie d'activation pour l'auto-diffusion est égal dans ce cas à :

$$E_a = E_f + E_m$$

Si l'énergie de migration de la lacune E_m est indépendante de la source de lacunes, il n'en est pas de même de l'énergie de formation ; un amas de lacunes est capable d'émettre des lacunes avec une énergie de formation distincte de E_f , on la note $E_f^{(1)}(n)$ en supposant qu'elle ne dépend que du nombre de lacunes dans l'amas. Le même raisonnement peut s'appliquer à l'émission d'un groupe de j lacunes

$$E_a^j = E_f^j(n) + E_m^j \quad \text{V.2.1}$$

Si on appelle $E(n)$ l'énergie d'un amas de n lacunes, l'énergie

de formation d'un groupe de j lacunes est égale à la différence entre la variation d'énergie de l'amas et l'énergie du groupe de j lacunes formé à partir de lacunes isolées

$$E_f^j(n) = E(j) - E(n) + E(n-j) \quad \text{V.2.2}$$

Il nous faut maintenant expliciter $E(n)$. Sigler, Kuhlmann Wilsdorf [62] donnent l'énergie d'une cavité sphérique $E(n)$ en fonction du nombre de lacunes n dans l'amas.

$$E(n) = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} a^2 \gamma_s n^{2/3} \quad \text{V.2.3}$$

a est le paramètre du réseau

γ_s est l'énergie de surface du métal considéré

En tenant compte du fait que j est très inférieur à n , on a alors :

$$E_f^j(n) = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} a^2 \gamma_s n^{2/3} \left[-\frac{2}{3} \frac{j}{n} + \left(\frac{j}{n}\right)^{2/3} \right] \quad \text{V.2.4}$$

Cette relation appelle quelques remarques :

- L'énergie de surface γ_s diminue avec la température. Cette fonction n'est pas connue pour le nickel mais on peut se référer au cuivre, métal très voisin [65] . Dans ce cas, $\gamma_s = 1370 \text{ ergs/cm}^2$ avec

$\frac{d\gamma_s}{dT} = -0,46 \text{ dyne/cm}$. A partir de ces données, l'énergie de formation diminuerait d'environ 5 % pour une augmentation de 100°C de la température de recuit.

- L'énergie de surface γ_s dépend également du rayon de la cavité, mais malheureusement la loi n'est pas connue. En fait, pour les petits amas, l'expression V.2.3 n'est pas valable, d'où la relation V.2.4 est incorrecte. Compte tenu de ces considérations, nous allons supposer que l'éclatement d'un amas peut se faire par lacunes, bilacunes ou trilacunes et que l'énergie de surface γ_s est constante.

CAS DES MONOLACUNES

Dans ce cas, $j = 1$ et $E(1) = E_f$

L'énergie de formation d'une lacune à partir d'un amas sphérique de n lacunes est alors :

$$E_f^1(n) = E_f + E(n-1) - E_n$$

En utilisant la relation (V.2.3)

$$E_f^1(n) = E_f - \frac{2}{3} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} a^2 \gamma_s n^{-1/3}$$

L'énergie d'activation correspondante s'écrit :

$$E_a^1 = E_f + E_m - \frac{2}{3} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} a^2 \gamma_s n^{-1/3}$$

où E_m est l'énergie de migration de la lacune.

CAS DES BILACUNES

Nous prendrons donc $j = 2$

$$E(2) = 2E_f - B_2$$

où B_2 est l'énergie de liaison de la bilacune.

Comme précédemment, on calcule une énergie d'activation E_a^2

$$E_a^2 = 2E_f - B_2 + E_m^2 - \frac{4}{3} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} a^2 \gamma_s n^{-1/3}$$

où E_m^2 est l'énergie de migration de la bilacune.

CAS DES TRILACUNES

$$\text{Avec } j = 3, \quad E(3) = 3E_f - B_3$$

où B_3 est l'énergie de liaison de la trilacune

$$E_a^3 = 3E_f - B_3 + E_m^3 - 2 \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} a^2 \gamma_s n^{-1/3}$$

où E_m^3 est l'énergie de migration de la trilacune.

La figure V.2 représente les courbes donnant les différentes énergies d'activation en fonction du nombre de lacunes dans l'amas. Nous avons utilisé les données numériques suivantes [26] :

$$\begin{aligned} a &= 3,52 \text{ \AA} & \gamma_s &= 1\,600 \text{ ergs/cm}^2 \\ E_f &= 1,35 \text{ eV} & E_m^2 &= 1,45 \text{ eV} & E_m^3 &= 0,9 \text{ eV} \\ B_2 &= 0,3 \text{ eV} & B_3 &= 0,8 \text{ eV} \end{aligned}$$

On observe sur les courbes que l'énergie d'activation pour l'éclatement des amas diminue avec leur taille. Le processus d'éclatement le plus probable est celui qui correspond à une énergie d'activation la plus faible. Pour $n < 60$, des bilacunes et éventuellement des monolacunes peuvent être libérées.

Nous avons également porté sur les courbes $E_a(n)$ une échelle de température telle que $E_a/T = c^{ste}$, la constante étant fixée par l'énergie mesurée 2,35 eV à la température qui correspond au milieu du stade soit 850°K. Les amas pour lesquels les valeurs de n sont plus petites que celle qui correspond à l'énergie d'activation expérimentale se désintègrent à une température plus basse. Dans ces conditions, la valeur expérimentale égale à 2,35 eV portée sur les courbes montre que le nombre moyen de lacunes dans un amas à l'équilibre est de l'ordre de 50. Cette valeur de l'énergie d'activation étant déterminée à 0,06 eV près, on peut affirmer simplement que les cavités présentes dans nos échantillons contiennent de 40 à 70 lacunes ; leur diamètre moyen est donc de 10 à 15 Å. Le fait que γ_s varie avec le nombre de lacunes dans l'amas et avec la température ne modifie pas, en principe, le raisonnement que nous avons fait et peut simplement avoir une incidence sur le nombre moyen de lacunes que nous avons déterminé. Comme il s'agit d'un ordre de grandeur, on peut admettre la valeur précédente comme raisonnable.

V.2.2 - La concentration en amas

Si n_0 est le nombre de lacunes en fin de trempe sous forme agglomérée ou non, on peut admettre que toutes ces lacunes seront dans les amas au début du dernier stade. En effet, étant donné que le temps moyen de recuit dans les stades A et B est de l'ordre de 30 à 40 secondes, il est peu probable que les lacunes disparaissent vers les puits fixes, d'ailleurs, l'estimation faite au chapitre III le montre parfaitement.

Lozes [33] a montré que 60 % des lacunes existant à la température de trempe sont perdues pendant la trempe sur les puits tels que

les dislocations, les joints de grains et la surface. Il reste ainsi $2 \cdot 10^{-5}$ lacunes par site à la fin du refroidissement. Toujours d'après les observations en microscopie électronique de Lozes, le nombre de lacunes contenues dans les boucles de dislocations parfaites correspond à une concentration de 10^{-5} lacunes par site. Si nous admettons que les boucles de dislocations parfaites interviennent peu en résistivité et comme elles sont déjà présentes en fin de trempe, la concentration en lacunes correspondantes peut être ajoutée à celle perdue sur les puits fixes. Il reste alors pour les amas sphériques une concentration n_0 égale à 10^{-5} lacune par site.

On déduit facilement dans ces conditions une concentration moyenne en amas de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{-7}$ c'est-à-dire environ $1,4 \cdot 10^{16} / \text{cm}^3$

Si l'on divise le réseau en cellules à symétrie sphérique équivalentes, centrées sur chaque amas, le rayon R_s de chaque cellule est égal à :

$$R_s = \left(\frac{3}{4 \pi C} \right)^{1/3}$$

où C est la concentration en amas.

Dans notre cas, $R_s = 250 \text{ \AA}$ ce qui revient à dire que la distance moyenne entre amas est de l'ordre de $500 \text{ \AA}$. Ceci peut, dès maintenant, donner une indication sur le nombre de sauts effectués par une lacune en moyenne avant de disparaître sur les amas.

Si λ_0 est l'inverse du trajet moyen que fait une lacune pour s'éliminer, Ham [42] donne une relation qui permet d'obtenir λ_0 à partir de R_s et de r_0 rayon moyen de l'amas soit :

$$\lambda_0^2 = \frac{3r_0}{R_s}$$

On obtient alors $\lambda_0^2 \approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ c'est-à-dire qu'une lacune doit faire 10^6 sauts pour disparaître sur un amas. Cette valeur est supérieure au nombre de sauts calculés dans le stade A (Table III.1) mais correspond assez bien au temps moyen de recuit mesuré dans le stade B. Il est vraisemblable de penser que les amas vont jouer le rôle de puits pour les lacunes, le stade B

correspond alors à l'élimination des lacunes vers les amas.

V.2.3 - Résistivité d'une lacune dans un amas

On peut admettre que la résistivité est proportionnelle à la section efficace de diffusion des électrons, donc à l'aire d'un grand cercle pour une cavité sphérique. Un amas de rayon r contient n lacunes telles que :

$$\frac{4}{3} \pi r^3 = n \frac{a^3}{4}$$

où a est le paramètre.

La section efficace étant $s = \pi r^2$ en fonction du nombre de lacunes, elle prend la forme :

$$s = a n^{2/3}$$

où a est une constante

soit par lacune $s = a n^{-1/3}$

Dans ces conditions, nous poserons que

$$\rho_n = \frac{A \rho_1}{n^{1/3}}$$

ρ_n est la résistivité par lacune dans un amas

A est une constante de proportionalité

ρ_1 est la résistivité due à une lacune

La résistivité due à une concentration C d'amas contenant n lacunes s'écrit :

$$\Delta \rho = C n \rho_n$$

soit encore

$$\Delta \rho = A C \rho_1 n^{2/3}$$

L'amplitude du stade C correspond à une variation de résistivité électrique de $45 \cdot 10^{-11} \Omega \text{ cm}$. Elle est due à une concentration d'amas égale à $1,4 \cdot 10^{-7}$ contenant en moyenne 60 lacunes ; nous pouvons donc en déduire la valeur de la constante A , soit 0,45

d'où

$$\frac{\rho_n}{\rho_1} = \frac{0,45}{n^{1/3}}$$

V.3 - LE STADE B

L'étude des solutions de nickel cuivre nous a montré que le stade B, fortement lié à la présence d'impuretés, peut s'identifier au stade IV. Il est attribué à la migration de complexes lacunes-impuretés qui existent déjà en fin de trempe, ou à des lacunes qui se dépiègent.

La présence d'une grande résistivité résiduelle due aux amas correspondant au dernier stade, peut compliquer l'étude du mécanisme de recuit dans les stades A et B précédents. En effet, au fur et à mesure des recuits précédents, les amas peuvent grossir et leur résistivité augmenter avec le temps. Ainsi, le stade B résulte de deux processus : une diminution de résistivité due à l'élimination de défauts individuels ; une augmentation de résistivité due à la croissance des précipités.

En fait, la faible amplitude du stade B permet de penser que le nombre de lacunes est petit devant celui des amas. Dans ces conditions, on peut considérer les amas comme des puits fixes et estimer la concentration en lacunes au début du stade B en supposant qu'elles vont toutes sur les amas.

L'amplitude du stade B de l'ordre de $17.10^{-11} \Omega \text{ cm}$ est donc due à la différence entre la résistivité de n_1 lacunes à l'état isolé et la résistivité de ces mêmes lacunes dans les amas, soit :

$$\begin{aligned} 17.10^{-11} &= n_1 \rho_1 - n_1 \rho_n \\ &= n_1 \rho_1 \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho_1}\right) \end{aligned}$$

Pour un amas de 60 lacunes, $\frac{\rho_n}{\rho_1}$ est de l'ordre de $\frac{1}{10}$ en prenant $\rho_1 = 5 \mu \Omega \text{ cm \% at.}$ nous obtenons $n_1 = 3,7.10^{-7}$. La faible quantité de lacunes qui s'éliminent au cours du stade B ne peut guère faire croître la taille des amas ce qui justifie à la fois l'approximation faite et l'hypothèse qu'ils ont été formés en fin de trempe.

V.4 - LE STADE A

L'énergie d'activation pour le stade est égal à 0,85 eV et l'on est conduit à penser qu'un défaut plus mobile que la lacune peut migrer. L'amplitude du stade A est généralement plus grande que celle du stade B, les cinétiques de recuit ne sont pas simples ; comme pour le stade B, les temps de recuit sont très courts. Si l'on admet que les bilacunes sont mobiles dans le domaine de température correspondant au stade A, il se pose le problème de leur mécanisme d'élimination. Nous avons déjà vu qu'elles avaient peu de chances de disparaître sur les dislocations, les joints de grains et la surface. Etant donnée la forte concentration d'amas présents au début du stade C, il est intéressant de vérifier s'ils peuvent jouer le rôle de puits pour les bilacunes. Le temps moyen nécessaire à une bilacune pour atteindre un amas est donné ci-dessous pour les différentes températures du stade A.

<u>T°K</u>	<u>t</u>
340°K	3 600 sec
360°K	700 sec
380°K	160 sec

Les temps obtenus sont largement supérieurs aux temps de demi-recuit qui sont compris entre 10 et 40 secondes. Il est donc peu probable que les bilacunes viennent grossir les amas et cela justifie une fois de plus l'idée qu'ils sont formés en fin de trempe.

Dans une première hypothèse, des bilacunes peuvent se rencontrer pour former des quadrilacunes immobiles : leur vitesse de disparition est alors proportionnelle à la concentration des bilacunes présentes. La réaction serait du second ordre ; ce n'est pas ce que nous observons.

Une deuxième hypothèse est que les bilacunes peuvent précipiter pour former de petits amas et nous avons vu que l'expérience ne donne pas des résultats concordant avec le modèle de précipitation.

Enfin, le fait que l'amplitude du stade A soit supérieure à celle du stade B apparaît alors comme essentiel. En effet, la notion d'équilibre local entre lacunes et bilacunes est incompatible avec une concentration en bilacunes plus grande que la concentration en lacunes.

Tout ceci conduit à penser que la bilacune ne doit pas être le seul défaut intervenant dans le stade A. Mughrabi et Seeger [23] aboutissent à la même conclusion à partir d'expériences analogues.

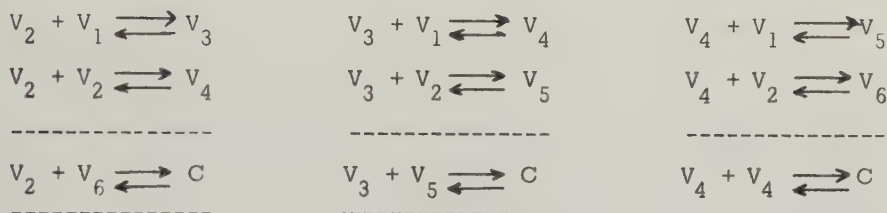
Il faut imaginer un processus plus général où la trilacune et la quadrilacune peuvent migrer. Doyama et Koehler [47] trouvent que le stade qu'ils attribuent aux bilacunes dans l'aluminium trempé est anormalement grand. Ils proposent alors un schéma dans lequel lacunes, bilacunes et trilacunes sont mobiles ; la quadrilacune pas très stable peut éclater en deux bilacunes. Les amas sont nucléés à partir de pentalacunes. Grâce à ce mécanisme, la concentration en bilacunes peut croître et rester raisonnablement grande jusqu'à ce que la concentration en monolacunes, diminuant, lui devienne à peu près égale. Cependant, trop de paramètres restent inconnus pour pouvoir résoudre le problème analytiquement.

JOHNSON [66] traite sur machine le problème de l'agglomération des lacunes dans le nickel. Il suppose que les monolacunes sont immobiles à la température où migrent les bilacunes, les trilacunes et les quadrilacunes. Peu de choses sont connues sur ces petits amas, aussi propose-t-il un modèle assez simple : il estime l'énergie de liaison en comptant le nombre de paires de lacunes en plus proches voisins et attribue une énergie de liaison B_2 à chaque paire. Ainsi, pour la trilacune en configuration triangulaire, l'énergie de liaison est $B_3 = 3B_2$ et pour la quadrilacune en forme de tétraèdre, elle est $B_4 = 6B_2$. Chaque saut individuel se fait par un mécanisme de bilacunes en coupant une liaison. La figure V.3 donne les détails pour la trilacune et la quadrilacune. Les énergies de migration dans ce cas sont données par :

$$E_m^3 = E_m^2 + \frac{1}{4} (B_3 - B_2)$$

$$E_m^4 = E_m^2 + \frac{1}{2} (B_4 - B_3)$$

Johnson résoud alors les équations correspondant aux réactions suivantes en supposant que l'énergie de migration de la bilacune est égale à 0,9 eV



où les V_i sont les concentrations en défaut de type i.

Le problème est très complexe et les résultats obtenus sont très différents suivant les paramètres utilisés, notamment la valeur de l'énergie de liaison. Néanmoins, dans le cas où cette valeur est égale ou supérieure à 0,25 eV, il apparaît que le processus de recuit est complètement dominé par une agglomération de défauts multiples. Les courbes isothermes à 400°K et 425°K montrent un recuit initial rapide pendant lequel les concentrations de lacunes et de bilacunes diminuent, suivies d'un recuit plus lent. L'énergie d'activation correspondant au recuit initial est égale à l'énergie de migration de la bilacune.

Les résultats de nos expériences sont en assez bon accord avec ces calculs et ceci nous conduit à admettre une agglomération dominée par un mécanisme de bilacune au cours du recuit dans le stade A.

Les petits amas formés alors seraient responsables, en se recuisant, du sous-stade situé entre 600°K et 700°K. Si l'on se reporte à la courbe de la figure V.2, on voit que dans le domaine de température indiquée, les amas contenant moins de 10 lacunes, se recuisent.

L'interprétation ainsi proposée n'est qu'une première approxima-

tion car ce modèle néglige l'influence des impuretés. D'ailleurs, trop de paramètres importants sont encore inconnus pour qu'il soit possible de faire une étude quantitative approfondie.

CONCLUSION

L'étude a porté sur les propriétés des défauts ponctuels dans le nickel trempé et l'influence des impuretés.

LE NICKEL PUR

Les études de trempe ont débuté sur une mise au point d'un processus de trempe "propre" pour éviter toute pollution des échantillons. Dans ces conditions, un effet de trempe dû aux défauts ponctuels n'a été décelé que pour des vitesses de refroidissement de l'ordre de $30\,000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ et pour des températures de trempe supérieures à $1\,370^{\circ}\text{K}$.

L'augmentation de résistivité totale due aux défauts trempés est beaucoup plus faible que ce qu'on devrait attendre d'une trempe idéale. L'estimation du nombre des lacunes perdues sur les puits fixes tels que les dislocations, la surface et les joints de grains, même en tenant compte de la formation de bilacunes plus mobiles, ne permet pas de justifier la faible amplitude de la résistivité trempée. Il a donc paru nécessaire d'envisager l'existence d'une agglomération de lacunes pendant le refroidissement. Des expériences de microscopie électronique confirment d'ailleurs que des amas sont déjà formés en fin de trempe.

L'étude du revenu isochrone après trempe met en évidence trois stades de recuit A, B et C à des températures moyennes de 350°K , 540°K et 850°K . L'amplitude du stade A est supérieure à celle du stade B et 50 % de la résistivité trempée se recuit dans le stade C.

L'amplitude du stade C est beaucoup trop grande pour être due uniquement au recuit d'amas visibles tels que les boucles de dislocations parfaites. Compte tenu de ce fait et de la faible variation totale de la résistivité due à la trempe, nous avons admis que de petits amas formés principalement pendant la trempe éclataient dans le stade C. L'énergie d'activation correspondante égale à 2,35 eV est bien inférieure à l'énergie d'autodiffusion du nickel (2,81 eV) et on l'interprète comme l'énergie nécessaire à la lacune pour s'échapper d'un amas. En admettant que des cavités de forme sphérique sont présentes dans nos échantillons, nous estimons leur diamètre moyen à 15 Å et leur concentration atomique moyenne à $1,4 \cdot 10^{-7}$. Dans ces conditions, le temps nécessaire pour qu'une lacune puisse atteindre un amas, est de l'ordre des temps moyens de recuit mesurés dans le stade B. Ce fait et l'étude des solutions solides de nickel cuivre nous ont conduit à comparer ce stade au stade IV du nickel écroui. Il est, comme lui, fortement influencé par les impuretés et voit son amplitude augmenter avec la présence de celles-ci. On l'attribue à la migration de complexes lacune-impureté ou à des lacunes qui se dépiègent.

A l'inverse du stade B, le stade A est d'autant plus important que le nickel est plus pur. La cinétique des recuits isothermes effectués dans le domaine de température correspondant n'est pas simple et les temps de demi-recuit sont très courts. L'énergie d'activation mesurée est égale à 0,85 eV. Bien que l'on considère cette valeur comme l'énergie de migration de la bilacune, il est impossible d'attribuer le stade A au recuit d'un défaut simple. On l'interprète plutôt comme un recuit dominé par l'agglomération de défauts multiples suivant un mécanisme de bilacunes proposé par Koehler et généralisé par Johnson. Les petits amas qui en résultent se recuisent dans un sous-stade centré vers 700°K.

L'allure du recuit du nickel trempé semble très voisin de celui du nickel écroui, et les résultats que nous obtenons dans cette étude peuvent apporter la confirmation que le stade III du nickel écroui doit pouvoir s'interpréter en termes de bilacunes comme pour le cuivre, l'argent et l'or.

Dans ces conditions, il est douteux que le mécanisme de recuit dans le stade III du nickel écroui soit le même que pour celui du nickel irradié. Il semble que la controverse du stade III soulevée par la technique de l'irradiation ne puisse être résolue que par elle-même.

INFLUENCE DES IMPURETES

En trempant du nickel en atmosphère d'hélium et d'hydrogène, nous avons voulu vérifier l'incidence possible de l'atmosphère de trempe sur le recuit des défauts ponctuels. Le stade dû aux lacunes est nettement déplacé vers les hautes températures et il apparaît un stade simple vers 300°K. L'énergie d'activation mesurée est de 0,43 eV : elle est égale à l'énergie de diffusion de l'hydrogène dans le nickel. Il faut donc examiner avec circonspection les résultats obtenus par des techniques de trempe où la pollution des échantillons est possible.

Nous avons réalisé, enfin, l'étude de l'influence des impuretés en substitution non seulement pour confirmer que la présence du stade B du nickel pur est fortement liée aux impuretés, mais aussi dans le but d'atteindre les énergies de liaison lacune-impureté.

Nous avons choisi d'examiner les solutions solides diluées de cuivre, de fer et de cobalt dans le nickel.

Dans le cas des solutions diluées de cuivre dans le nickel, on observe une très nette évolution des isochrones de revenu après trempe en fonction de la concentration en cuivre. Ainsi, le stade A du nickel pur disparaît et l'amplitude du stade correspondant au stade B augmente. Lorsque la teneur en cuivre atteint 0,3 % en concentration atomique, on observe essentiellement ce dernier stade. L'énergie d'activation est de 1,53 eV : on l'attribue à la migration de complexes lacune-cuivre.

On a déterminé une énergie apparente de formation des lacunes dans la solution solide d'où l'on déduit une énergie de liaison lacune-cuivre

égale à 0,25 eV. Cette valeur très élevée expliquerait pourquoi les lacunes piégées par les atomes de cuivre au cours de la trempe n'ont pas comme dans le nickel pur, tendance à s'agglomérer.

La valeur de l'énergie de liaison mesurée est juste égale à la différence entre l'énergie d'autodiffusion du nickel pur et l'énergie d'hétérodiffusion à dilution infinie du cuivre dans le nickel. Elle expliquerait la diffusion facile du cuivre dans le nickel.

Dans l'étude des solutions de nickel-fer (0,6 %), on a observé une anomalie de résistivité ; lorsque l'échantillon subit un recuit isochrone, sans être trempé auparavant, on note à partir de 700°K une augmentation de résistivité. La courbe passe par un maximum vers 1 200°K puis la résistivité chute très rapidement ; à 1 500°K, la résistivité est inférieure à la valeur initiale. L'amplitude de ce phénomène est fortement augmentée par la trempe ; les lacunes jouent donc un rôle certain dans le mécanisme régissant ce phénomène.

Avec le cobalt, on se trouve dans un état intermédiaire entre le cuivre et le fer.

L'étude de ces solutions solides et les résultats obtenus sont à rapprocher des anomalies de résistivité observées par Thomas et désignées sous le nom d'états K.

En fait, cet état a toujours été observé pour des solutions solides concentrées et n'a jamais été signalé, ni pour des solutions diluées, ni dans le cas de la solution solide nickel-fer. Ces phénomènes très intéressants en eux-mêmes nécessitent une analyse très approfondie pour caractériser les mécanismes auxquels ils obéissent et fait déjà l'objet de nouvelles manipulations.

BIBLIOGRAPHIE

REFERENCES

- 1) J.S. KOEHLER, (1957), Dislocations and Mechanical Properties of crystals
p.587, Wiley, New-York
- 2) J.W. CORBETT, R.B. SMITH, R.M. WALKER, (1959), Phys. Rev. 114, 1452
- 3) A. SEEGER, (1962), Symposium on Radiation Damage in Solids Venice
- 4) P. PERETTO, P. MOSER, D. DAUTREPPE, (1966), Phys. Stat. Sol., 13, 325
P. PERETTO, J.L. ODDOU, C. MINIER-CASSAYRE, D. DAUTREPPE,
P. MOSER, (1966), Phys. Stat. Sol., 16, 281
J.L. ODDOU, C. MINIER-CASSAYRE, P. MOSER, (1966), Phys. Stat. Sol.,
17, 793
P. PERETTO, (1967), Thèse Grenoble
J.L. ODDOU, (1967), Thèse Grenoble
G. DE KEATING-HART, R. COPE, C. MINIER, P. MOSER, (1968), Jul.
Conf. 2(Vol 1) p.327
- 5) A. SEEGER, H. KRONMÜLLER, H. RIEGER, (1965), Z. Angew. Phys.,
18, 377
H. KRONMÜLLER, (1968), Nachwirkung in Ferromagnetika Springer -
Verlag Berlin
- 6) W. SCHILLING, H. KRONMÜLLER, (1968), Jul. Conf. 2(Vol 1 et 2)
- 7) I.G. GREENFIELD, H.G.F. WILSDORF, (1963), J. Phys. Soc. Japan,
Suppl. III, 20
- 8) F. BELL, (1965), Acta Met., 13, 363
- 9) J.L. BRIMHALL, H.E. KISSINGER, B. MASTEL, (1966), J. Appl. Phys.
37, 493

- 10) M. RÜHLE, (1967), Phys. Stat. Sol. 19, 263
- 11) A. BOURRET, D. DAUTREPPE, (1968), Phys. Stat. Sol., 29, 283
A. BOURRET, (1968), Jdl. Conf. 2(Vol 1), p.377
- 12) R.W. BALLUFFI, J.S. KOEHLER, R.O. SIMMONS, (1962), Recovery and
Recrystallization of Metals,
Interscience New-York
- 13) L.M. CLAREBROUGH, M.E. HARGREAVES, M.H. LORETTO, idem
- 14) VAN DEN BEUKEL, (1963), Acta Met., 11, 97
- 15) MERKLEN, DIMITROV, (1966), Mem. Sci., Rev. Met. 63, 871
- 16) H. KRESSEL, D.W. SHORT, N. BROWN, (1967), Acta Met., 15, 525
- 17) P. SIMSON, R. SIZMAN, (1962), Z. Naturforsch. 17a, 596
- 18) A. SOSIN, J.A. BRINKMAN, (1959), Acta Met., 7, 478
- 19) D. SCHUMACHER, W. SCHÜLE, A. SEEGER, (1962), Z. Naturforsch.,
17a, 228
- 20) A. SEEGER, P. SCHILLER, H. KRONMÜLLER, (1960), Phil. Mag. 5, 853
- 21) A. SEEGER, F.J. WAGNER, (1965), Phys. Stat. Sol. 9, 583
- 22) P.J. BRIDGES, BALL, (1967), Phil. Mag. 15, 1107
- 23) H. MUGHRABI, A. SEEGER, (1967), Phys. Stat. Sol., 19, 251
- 24) S. SCHERRER, H. OCTOR, B. DEVIOT, (1965), C.R.A.S., 261, 3571
- 25) M. WUTTIG, H.K. BIRNBAUM, (1966), J. Phys. Chem. Solids, 27, 225
- 26) A. SEEGER, G. SHOTKY, S. SCHUMACHER, (1965), Phys. Stat. Sol.,
11, 363
- 27) Y. NAKAMURA, (1961), J. Phys. Soc. Japan, 16, 2167
- 28) D. KUHLMANN-WILSDORF, R. MADIN, H. KIMURA, (1958), Z. Metall-
kunde, 49, 584
- 29) R.E. SMALLMAN, K.H. WESTMACOTT, J.H. COILEY, (1959), J. Inst. Met.,
88, 127
- 30) S. MADER, A. SEEGER, E. SIMSCH, (1961), Z. Metallkunde, 52, 785
- 31) M.H. LORETTO, L.M. CLAREBROUGH, (1967), Phil. Mag. 15, 134
- 32) J.J. LAIDLER, (1968), Thèse Université de Virginie
(1969), Phys. Stat. Sol., 32, K 127
- 33) G. LOZES, (1969), Thèse Nancy
- 34) J.J. JACKSON, (1965), Lattice defects in quenched Metals p.485, Aca-
demic Press, New-York

- 35) H.G. Van BUEREN, (1961), Imperfections in crystals, p.276, North Holland Publ. Co, Amsterdam
- 36) C. RUDIN, A. LUCASSON, P. LUCASSON, (1964), J. Phys., 25, 751
- 37) A. RAHARINAJIVO, (1964), Diplôme d'Etudes Supérieures, Nancy
- 38) G.K. WHITE, S.B. WOODS, (1959), Phil. Trans. A, 251
- 39) R. REICH, (1965), Mem. Sci. Rev. Met., 62, 869
- 40) J. LEVASSEUR, (1964), Diplôme d'Etudes Supérieures, Nancy
- 41) H. OCTOR, (1968), Thèse Nancy
- 42) F.S. Ham, (1958), J. Phys. Chem. Solids, 6, 335
- 43) CRANK, (1956), The mathematics of diffusion, Oxford at the Clarendon Press
- 44) C.W. BERGHOUT, (1958), Acta Met. 6, 613
- 45) I.M. CLAREBROUGH, SEGALL, LORETTO, HARGREAVES, (1964), Phil. Mag. 9, 377
- 46) WRIGHT, EVANS, (1966), Phil. Mag. 13, 521
- 47) M. DOYAMA, J.S. KOEHLER, (1964), Phys. Rev. 134, A 523
- 48) C.P. FLYNN, (1968), Phys. Rev. 171, A 682
- 49) M. BADIA, A. VIGNES, (1969), Acta Met., 17, 177
- 50) S. SCHERRER, G. LOZES, B. DEVIOT, (1967), C.R.A.S., 264, 1499
- 51) OLSEN, LARKIN, (1963), J. Electrochem. Soc. 1, 110
- 52) Y. ADDA, J. PHILIBERT, (1966), La diffusion dans les solides P.U.F.
- 53) J. LETEURTRE, (1966), J. Phys. Suppl. 7-8, 27, C 3-109
- 54) B. DEVIOT, S. SCHERRER, H. OCTOR, (1968), Jul. Conf. (Vol. 1 et 2) p.176
- 55) G.F. NARDELLI, N. TETTAMANZI, (1962), Phys. Rev., 126, 1283
- 56) S. CERESARA, T. FEDERIGHI, F. PIERAGOSTINI, (1966), Phys. Stat. Sol., 16, 439
- 57) R. CAPELLE, (1966), Chimie analytique, 48, 498
- 58) LOMER, (1958), Vacancies and Point defects in metals and Alloys. J. Inst. Met.
- 59) DORN, MITCHELL, (1966), Acta Met., 14, 70
- 60) S. SCHERRER, B. DEVIOT, (1969), C.R.A.S., 269, 567
- 61) H. THOMAS, (1951), Z. Physik, 129, 219

- 62) SIGLER, KUHLMANN-WILSDORF, (1967), Phys. Stat. Sol., 21, 545
- 63) R.M.J. COTTERILL, (1965), Lattice defects in quenched Metals, Academic
Press, New-York
- 64) R.A. JOHNSON, (1967), Phil. Mag., 16, 553
- 65) UDIN, SMALLER, WULFF, (1949), J. Metals, 1, 186
- 66) R.A. JOHNSON, (1968), Phys. Rev., 174, 684

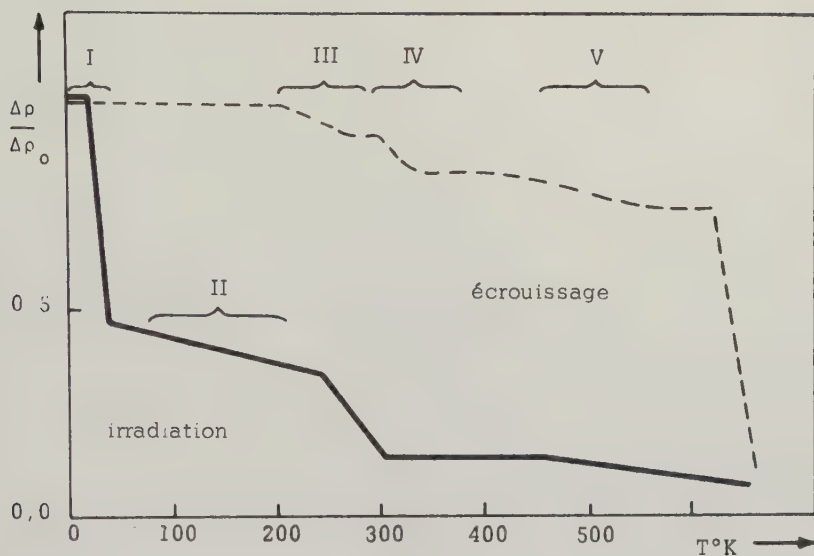


Fig. I-1 Stades de recuit du cuivre après irradiation et écrouissage

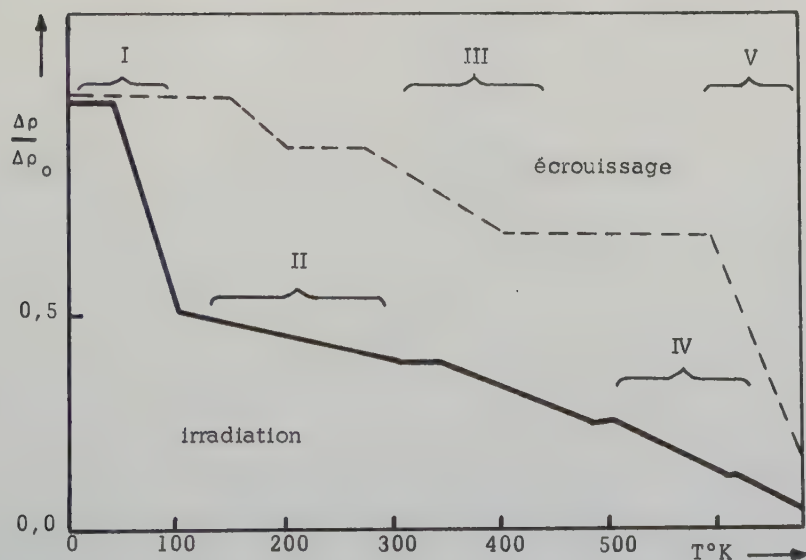


Fig. I-2 Stades de recuit du nickel après irradiation et écrouissage

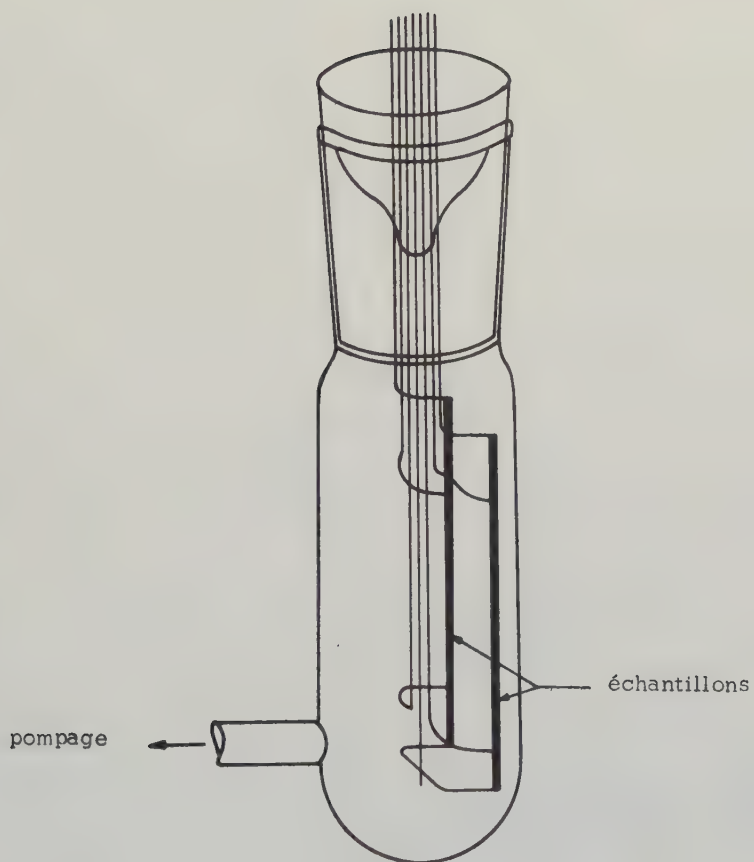


Fig. II-1 . Capsule de trempe

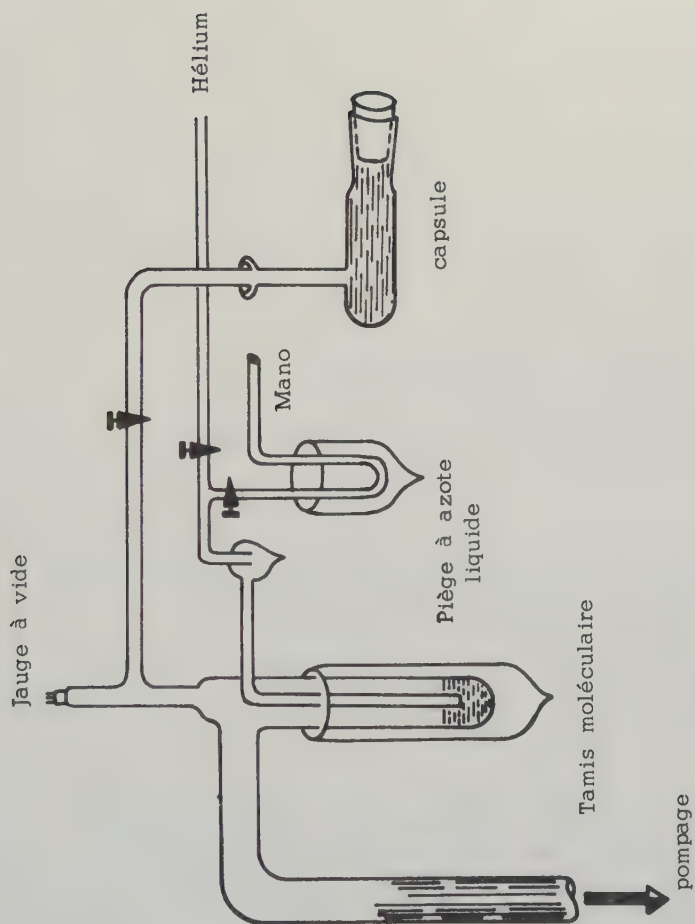


Fig. II-2 Schéma de l'installation

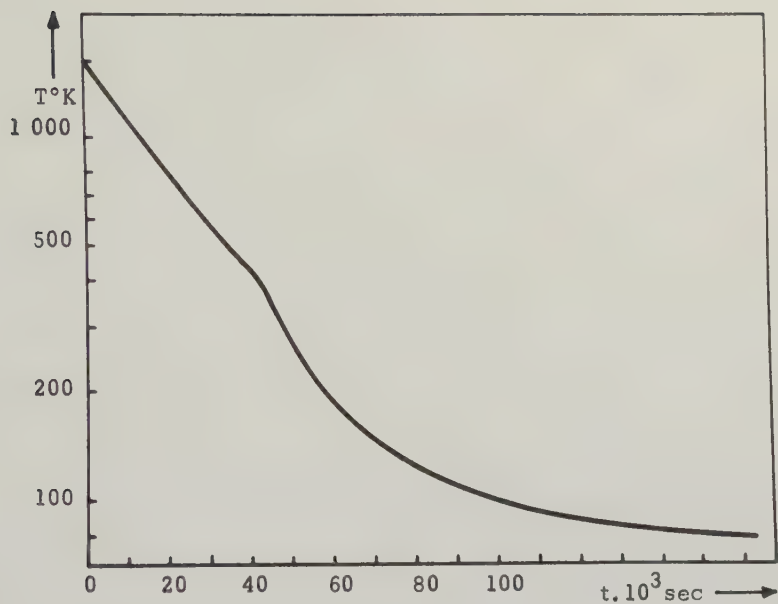


Fig. II-3 Courbe typique de trempe pour un échantillon de 0,05 mm de diamètre. Les températures initiales et finales sont 1 570°K et 80°K. La vitesse de trempe est voisine de 30 000°C/sec.

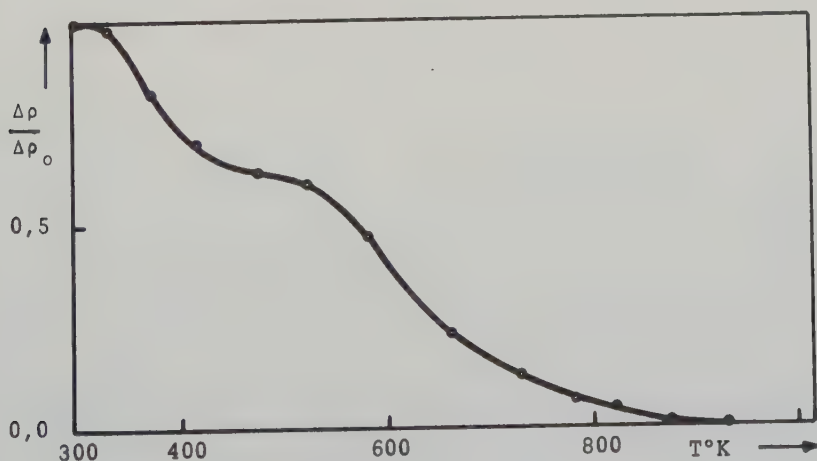


Fig. III-1 Courbe de recuits isochrones sur des échantillons bruts de tréfilage. Durée d'un recuit à chaque température : 5 mn. Variation de Résistivité totale $\Delta \rho_0 = 0,980 \mu\Omega \text{ cm}$.

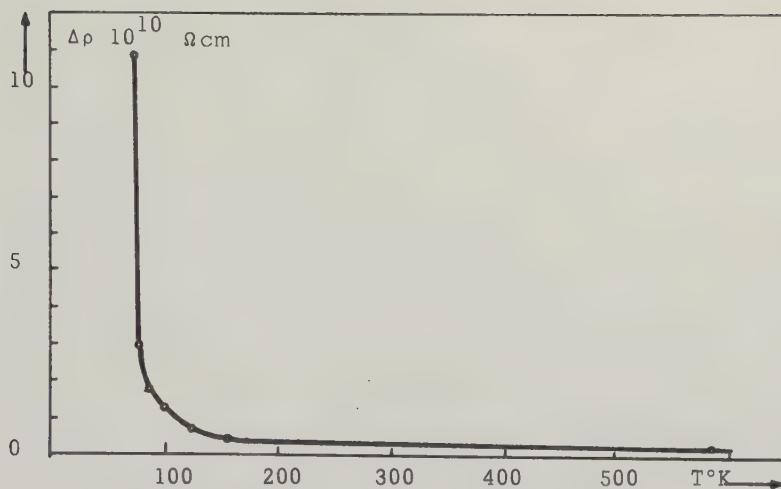


Fig. III-2 Courbe de recuits isochrones après trempe depuis 1 250°K d'un échantillon de 0,08 mm de diamètre.
Durée d'un recuit à chaque température : 5 mn

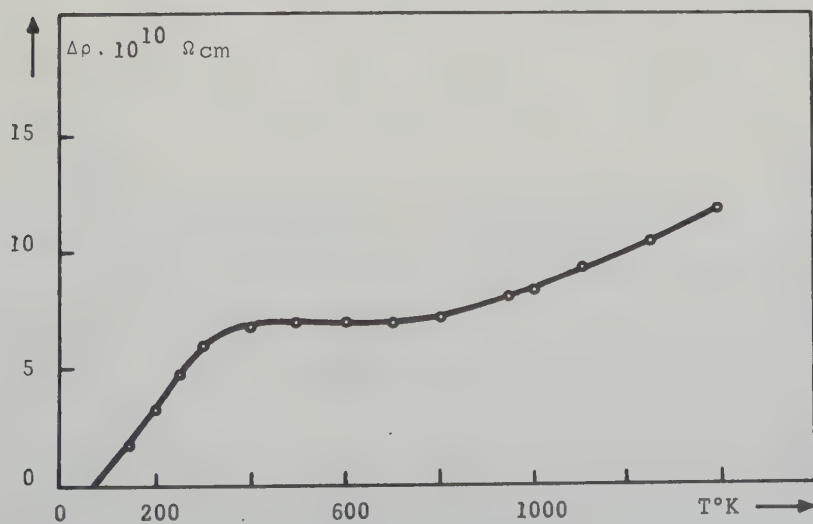


Fig. III-3 Amplitude du stade à basse température en fonction de la température de trempe.

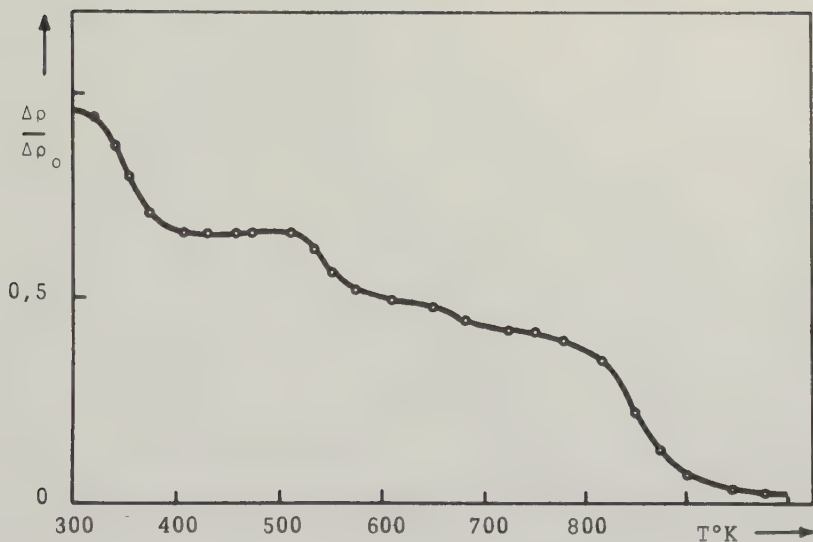


Fig. III-4 Courbe de recuits isochrones après trempe depuis 1570°K d'un échantillon de 0,05 mm de diamètre.
Durée d'un recuit à chaque température : 5 mn.
Augmentation totale de résistivité due à la trempe: $\Delta \rho_0 = 9.510^{-11} \Omega \text{ cm}$

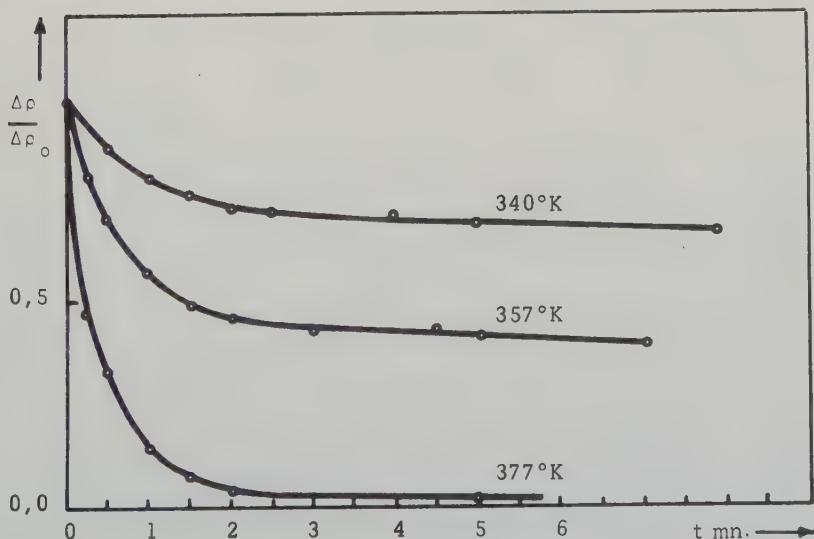


Fig. III-5 Courbes de recuits isothermes à 340°K, 357°K, 377°K.
Température de trempe : 1570°K
Amplitude du stade A $\Delta \rho_0 = \rho_{300^\circ\text{K}} - \rho_{450^\circ\text{K}} = 2.510^{-11} \Omega \text{ cm}$

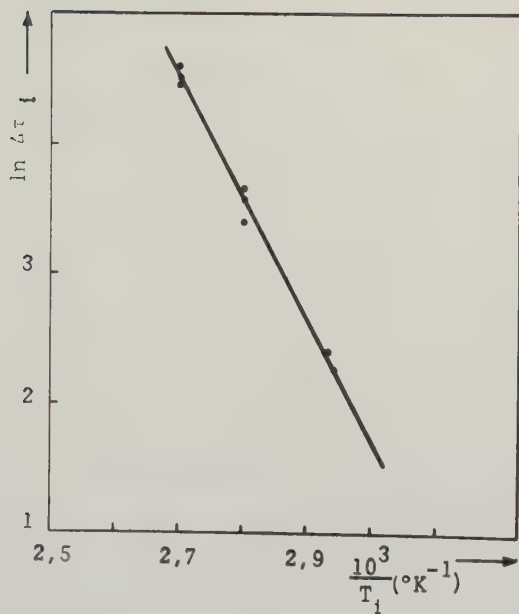


Fig. III-6

Determination de l'énergie d'activation dans le stade A par la méthode de Meechan et Brinkman $E_a = 0,85 \pm 0,05$ eV

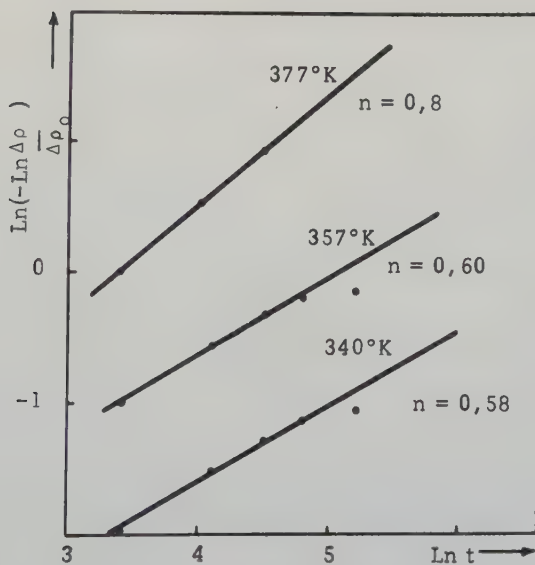


Fig. III-7

Courbes de recuits isothermes d'un échantillon trempé depuis 1 570°K déduite de la figure III-5

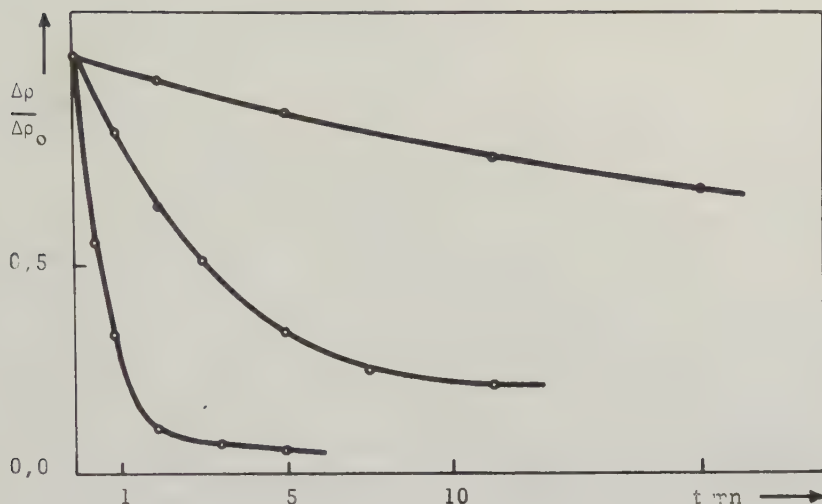


Fig. III-8

Courbes de recuits isothermes à 821°C, 874°C et 919°C,
Température de trempe : 1 570°C

Amplitude du stade C: $\Delta\rho_0 = \rho_{720^\circ\text{K}} - \rho_{1000^\circ\text{K}} = 4510^{-11} \Omega \text{ cm}$

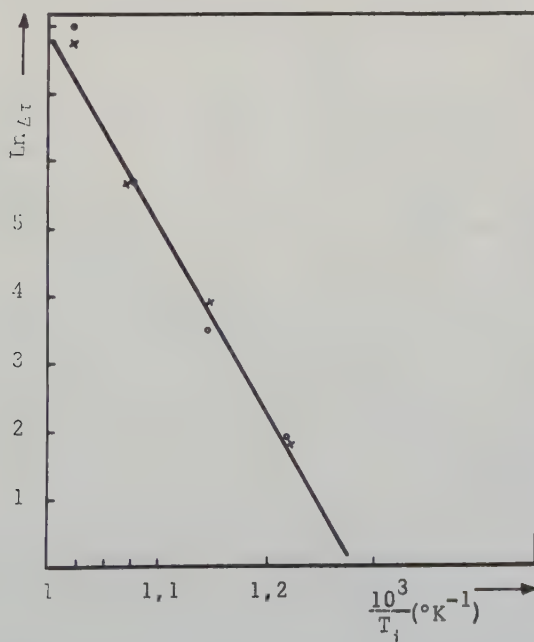


Fig. III-9

Détermination de l'énergie d'activation dans le stade C par la
méthode de Meehan et Brinkman $E_a = 2,35 \pm 0,06 \text{ eV}$

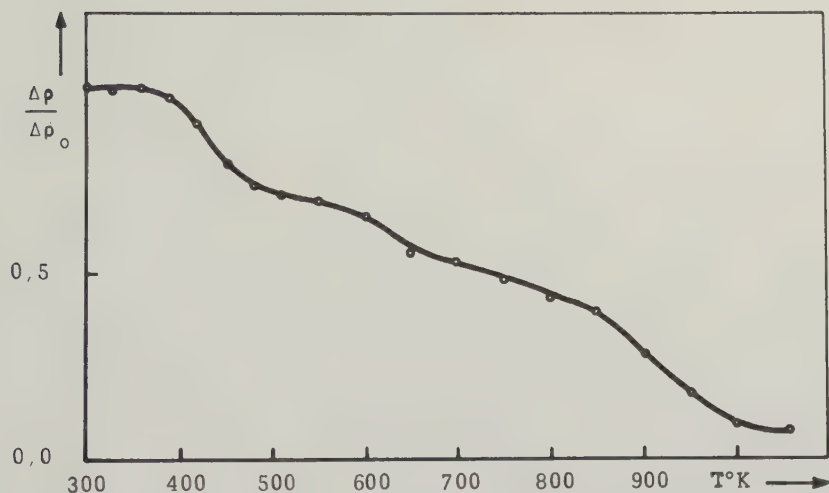


Fig. III-10 Courbe de recuits isochrones d'un échantillon trempé depuis 1 570°K avec $\eta = 13,1$
 Durée d'un recuit à chaque température : 5 mn
 Amplitude de la résistivité trempée $\Delta \rho_0 = 140 \cdot 10^{-11} \Omega \text{ cm}$

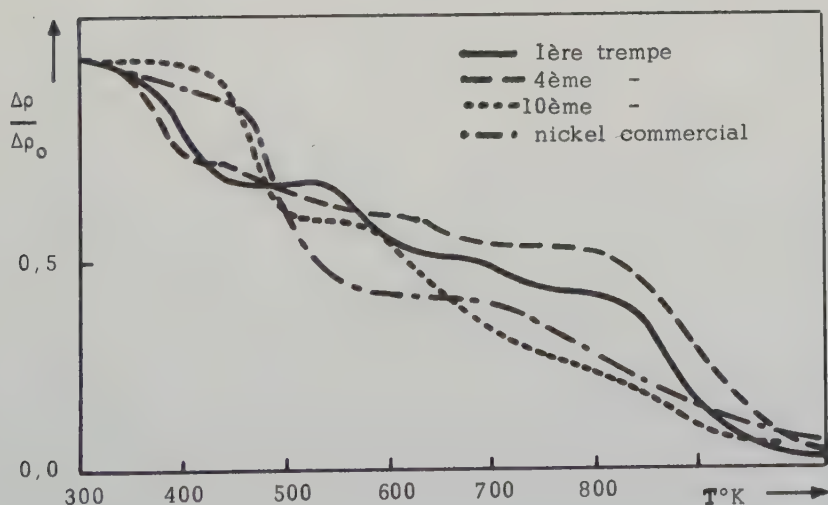


Fig. III-11 Influence des impuretés gazeuses sur le recuit d'un échantillon trempé depuis 1 570°K
 Durée d'un recuit à chaque température : 5 mn

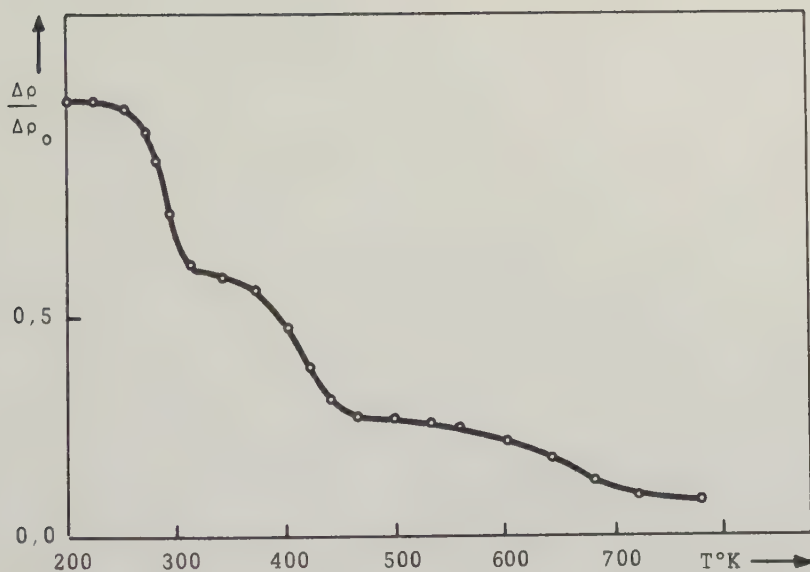


Fig. IV-1 Courbe de recuits isochrones d'un échantillon de 0,05 mm de diamètre sous atmosphère de 95 % d'hélium et 5 % d'hydrogène. Durée d'un recuit à chaque température : 5 mn
Augmentation totale de résistivité due à la trempe $48 \cdot 10^{-10}$ cm

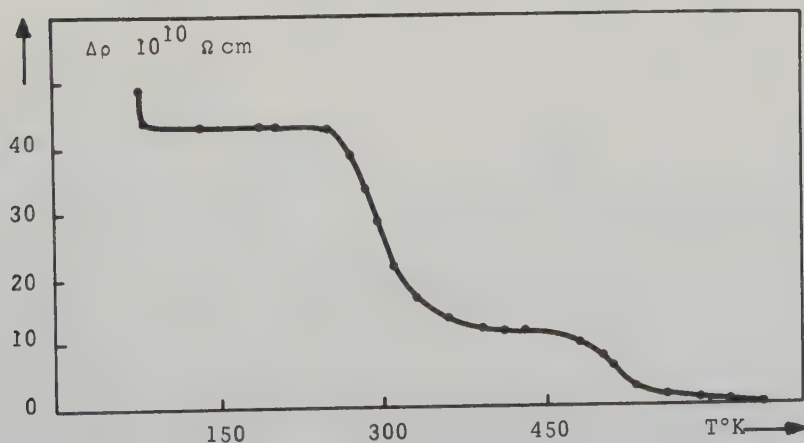


Fig. IV-2 Courbe de recuits isochrones d'un échantillon de 0,08 mm de diamètre trempé depuis 1 270°K sous atmosphère de 95 % d'hélium et 5 % d'hydrogène
Durée d'un recuit à chaque température : 10 mn

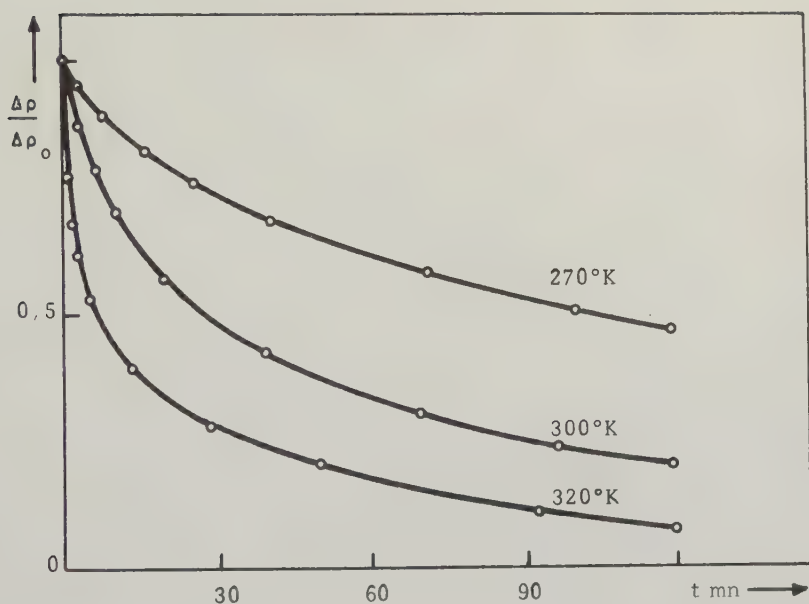


Fig. IV-3 Courbe de recuits isothermes à 270°K, 300°K, 320°K.
 Température de trempe : 1 270°K.
 Augmentation de résistivité due à la trempe $\Delta \rho_0 = 43 \cdot 10^{-10}$ cm.

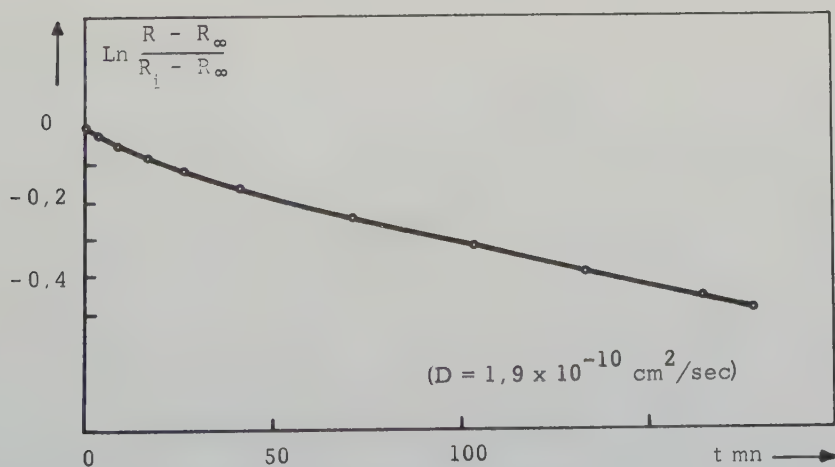


Fig. IV-4 Courbe de recuits isothermes à 270°K

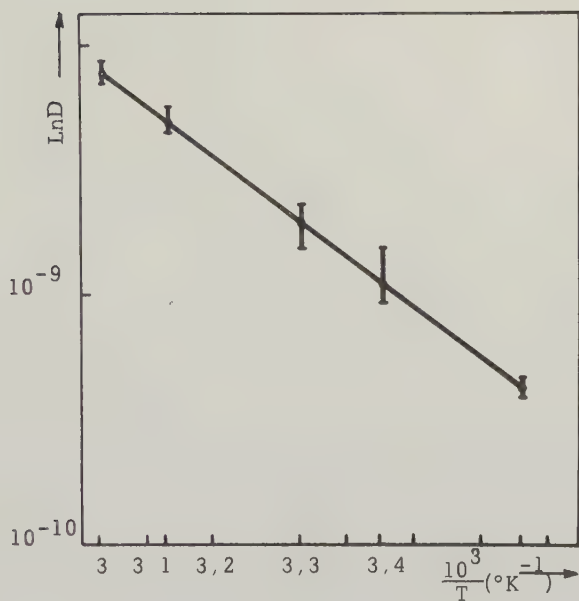


Fig. VI-5 Variation du coefficient de diffusion en fonction de la température absolue.

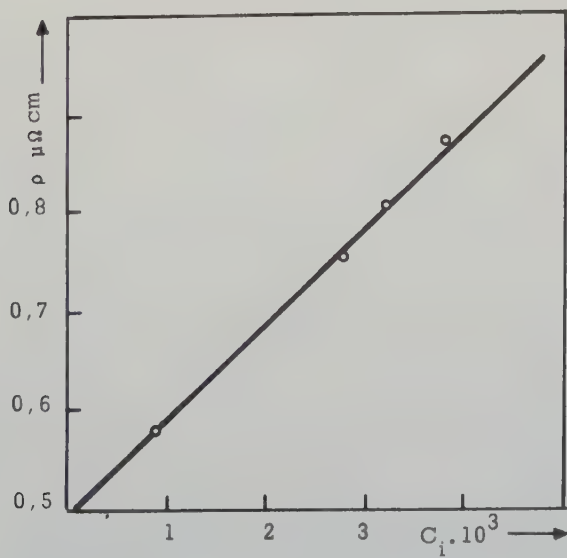


Fig. IV-6 Résistivité du nickel-cuivre en fonction de la concentration en cuivre

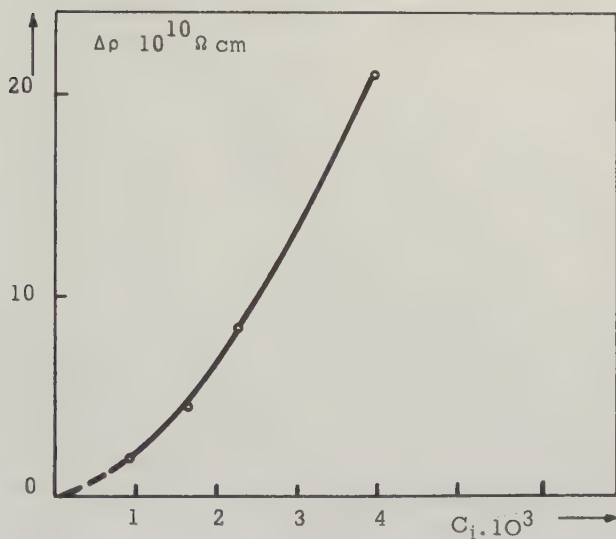


Fig. IV-7 Variation de résistivité après trempe depuis 1 270°K en fonction de la concentration en cuivre

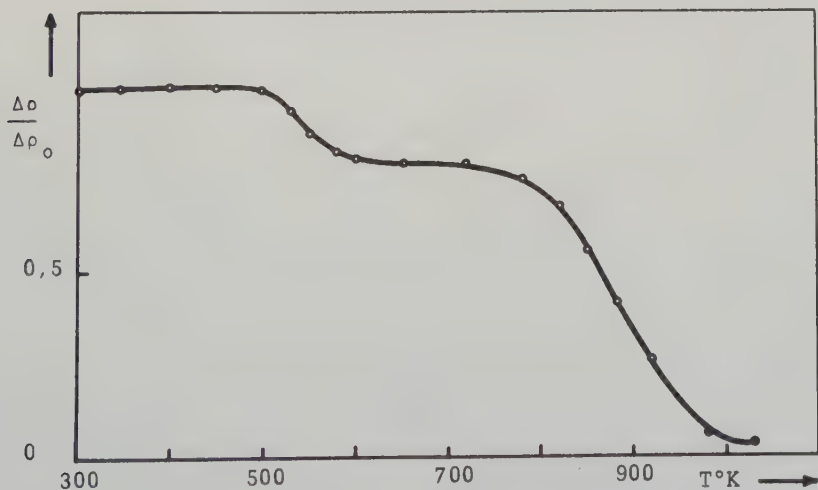


Fig. IV-8 Courbe de recuits isochrones d'un échantillon de nickel-cuivre de concentration $C_1 = 1,4 \cdot 10^{-3}$ trempé depuis 1 475°K. Durée d'un recuit à chaque température : 5 mn Augmentation totale de résistivité due à la trempe : $\Delta \rho_0 = 150 \cdot 10^{-11} \text{ cm}$

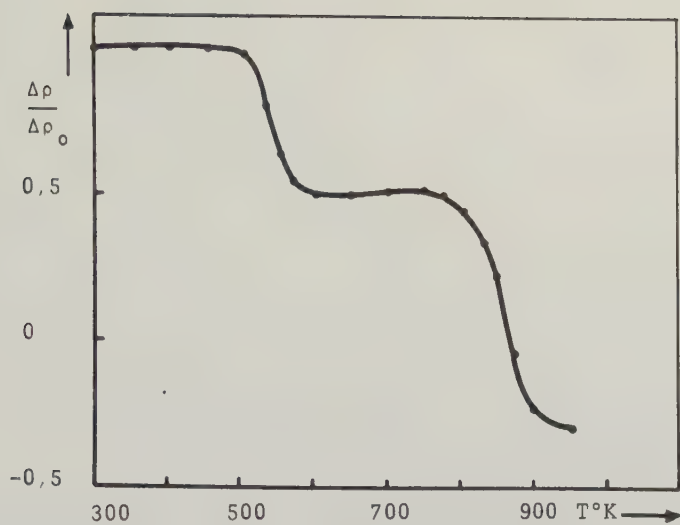


Fig. IV-9 Courbe de recuits isochrones d'un échantillon de nickel-cuivre
 $C_i = 3,2 \cdot 10^{-3}$ $\Delta \rho_0 = 200 \cdot 10^{-11}$ cm

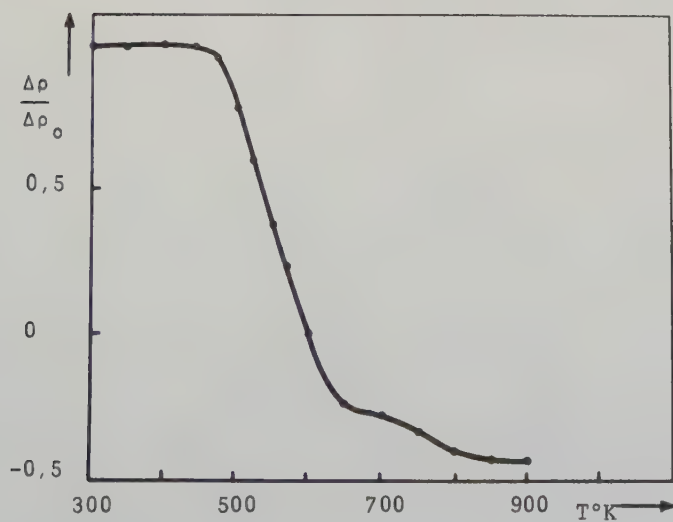


Fig. IV-10 Courbe de recuits isochrones d'un échantillon nickel-cuivre
 $C_i = 3,9 \cdot 10^{-3}$ $\Delta \rho_0 = 200 \cdot 10^{-11}$ cm

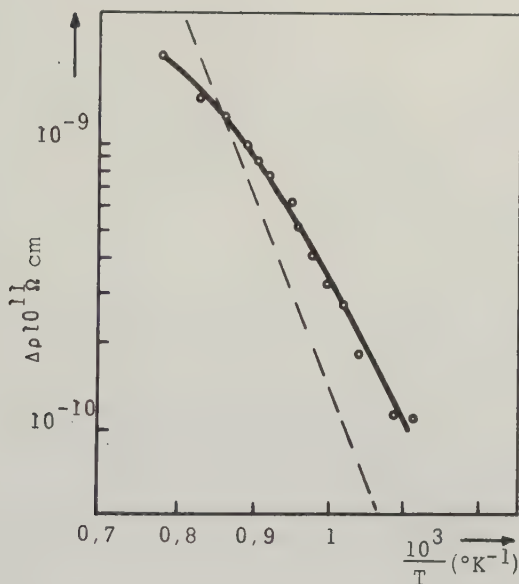


Fig. IV-11 Energie de formation apparente de la lacune

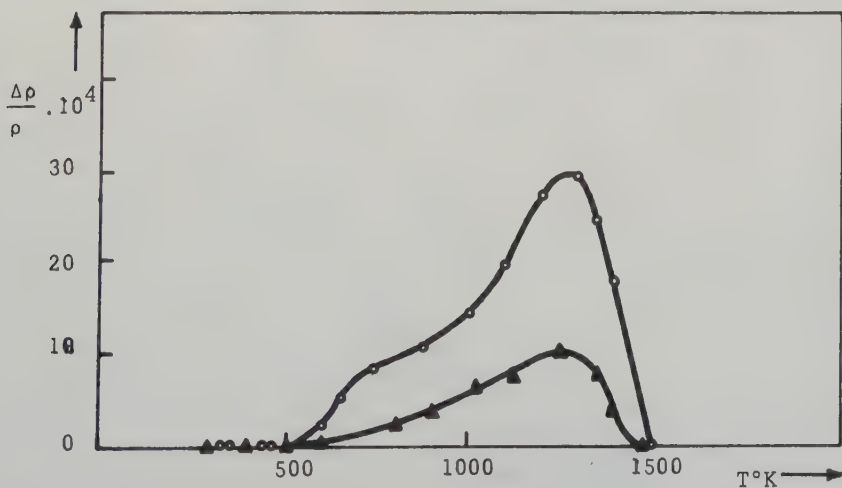


Fig. IV-12 Courbes de recuits isochrones d'un échantillon de nickel-fer 0,6 % at.
 ▲ après descente lente en température depuis 1 500°K
 O après trempe depuis 1 500°K
 Durée d'un recuit à chaque température : 5 mn

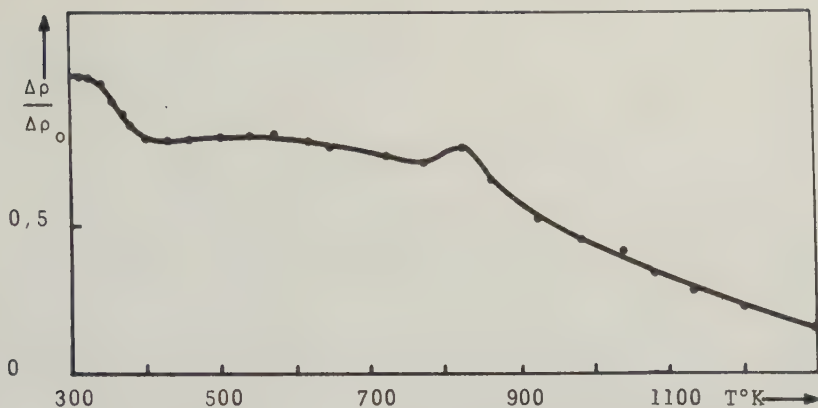


Fig. IV-13 Courbe de recuits isochrones d'un échantillon de nickel-cobalt 0,5 % at. trempé depuis 1 570°K
 Durée d'un recuit à chaque température : 5 mn
 Augmentation de résistivité due à la trempe :
 $\Delta\rho_0 = 200.10^{-11} \text{ cm}$

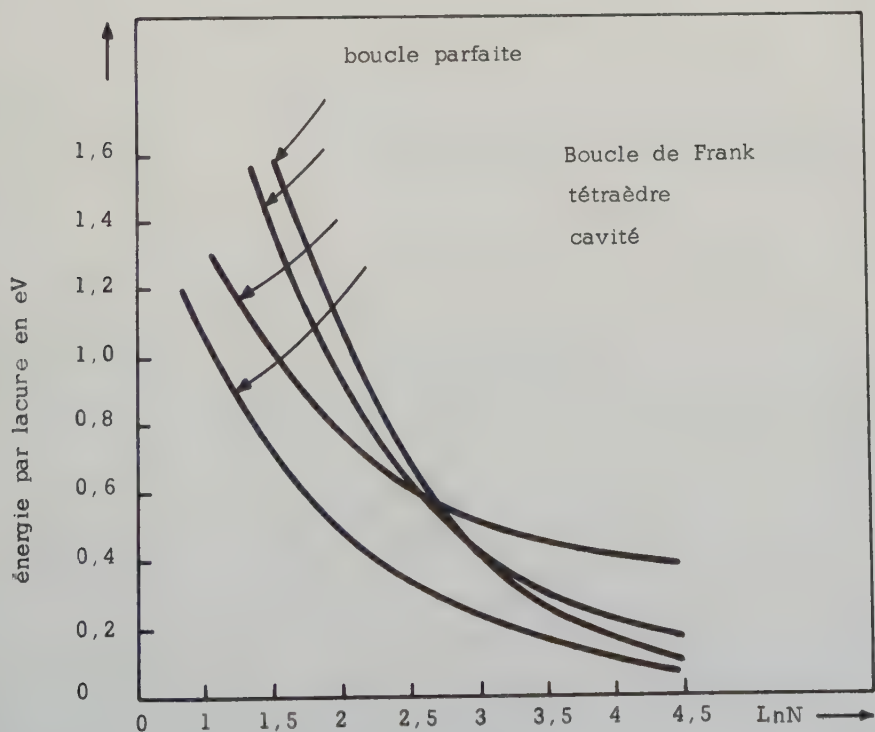


Fig. V-1 Energie rapportée à une lacune de différents amas en fonction du nombre N de lacunes dans l'amas
 énergie de surface : 1 600 ergs/cm²
 énergie de faute : 300 ergs/cm²

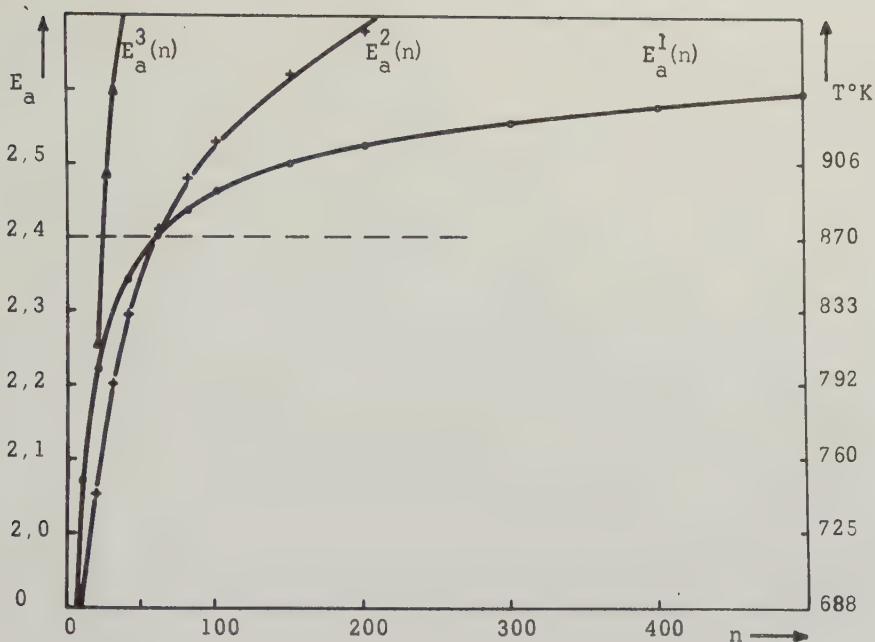


Fig. V-2 Energie nécessaire à une, deux ou trois lacunes pour se libérer d'un amas en fonction du nombre de lacunes dans l'amas

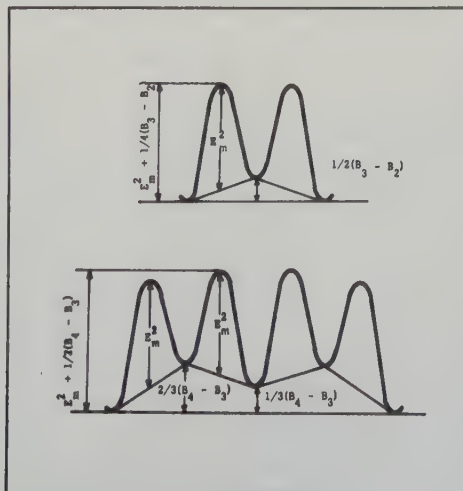


Fig. V-3 Méthode pour approcher les énergies de migration de la trila- cule et de la quadrilacune. Les barrières d'énergie sont montrées en supposant que chaque saut est équivalent à un saut de bilacune

NOM DE L'ETUDIANT : SCHERRER Stanislas

Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 4 JUIN 1970

Le Doyen,



A handwritten signature in dark ink, consisting of a large, stylized 'J' followed by a horizontal line and a small flourish.

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 6 Juin 1970
au Laboratoire de Physique des Solides de l'Ecole des Mines
Parc de Saurupt — 54 NANCY

Dépot légal N° 2 Faculté des Sciences Editeur
2ème trimestre 1970

